

أسس كيمياء العناصر الانتقالية



فراغ



مادة دايامغناطيسية



مادة بارامغناطيسية

أ. د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم

جامعة الأزهر

2008



دار طبية
للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية

أسس كيمياء العناصر الانتقالية
أ.د. محمد مجدي واصل

بسم الله الرحمن الرحيم

أسس كيمياء العناصر الانتقالية

أ.د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم

جامعة الأزهر

2008

الترقيم الدولي 977-6102-49-2
رقم الإيداع 2008/13871

أسس كيمياء العناصر الانتقالية

تأليف: أ.د. محمد مجدى واصل

© حقوق النشر والتوزيع محفوظة لدار طبعة للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية – 2008
23 شارع الفريق محمد إبراهيم - متفرع من مكرم عبيد – مدينة نصر القاهرة ج.م.ع
تليفون : 22725312-22725376-26706912 (02)
فاكس : 26706912 (02)

لا يجوز نشر أى جزء من الكتاب أو إعادة طبعه أو اختصاره بقصد الطباعة أو اختزان مادته العلمية أو نقله بأى طريقة سواء كانت الكترونية أو ميكانيكية أو بالتصوير أو خلاف ذلك دون موافقة كتابية من الناشر مقدماً .

الإهداء

إلى روح أبي وأمي.....

إلى زوجتي وأولادي.....

إلى أحفادي.....

(نور الدين ، ومحمد ، وجنى ، وجنى ، وروان)

إلى كل الباحثين والدارسين

في مصر والعالم العربي

أ . د محمد مجدي واصل

بسم الله الرحمن الرحيم

"ربنا لا تؤاخذنا إن نسينا أو أخطانا"

صدق الله العظيم

اللهم ذكرني ما نسيت

وعلمني ما جهلت

وانفعني بما علمتني

يا رب

• ما أحببت أن يكون معك في الآخرة فقدّمه

اليوم وما كرهت أن يكون معك في الآخرة

فأتركه اليوم

• للعبد رب هو ملاقيه ، وبيت هو ساكنه ،

فينبغي له أن يسترضي ربه قبل لقائه

ويعمر بيته قبل انتقاله إليه .

المقدمة

نحن نعلم أن أغلب التفاعلات الهامة في الصناعة تتم بمساعدة العوامل الحفازة ، وهذه العوامل هي عادة عناصر انتقالية أو مركبات للعناصر الانتقالية . فنجد أن طريقة هابر لتخليق الأمونيا من النيتروجين والهيدروجين تتضمن عاملاً حفزاً يتكون من الحديد وأكسيد الحديد ، وإن أكسدة الأمونيا إلى أكسيد النيتريك والمستعمل في تحضير حمض النيتريك تحفز بواسطة البلاتين أو البلاتين - روديوم ، وكذلك فإن بلمرة زيجلر - ناتا التي تتضمن الايثلين والبروبين تحفز بواسطة مزيج يتألف من TiCl_4 ، $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

ويحدث أيضاً في كثير من التفاعلات المهمة بيولوجياً بمساعدة البروتينات التي تلعب فيها ذرات العناصر الانتقالية أدواراً مهمة ، فعلى سبيل المثال تحتل ذرة الكوبلت مركز انزيمات B_{12} المرافقة ، وذرات الحديد ذات أهمية في هيموجلوبين الدم ، وكذلك الموليبدنيوم والحديد مشمول في انزيمات تثبيت النيتروجين .

وتبين أن ذرات العناصر الانتقالية في العوامل الحفازة تعمل بمثابة مواقع لمسك الفصائل المتفاعلة بوضعيات تسهل التفاعل وتعمل أيضاً بمثابة مصادر أو مقابر للإلكترونات . ومن الواضح أن هذه الواجبات تمهد بقابليات العناصر الانتقالية على تكوين مركبات تناسقية وقابليات هذه العناصر أيضاً على معاناة تفاعلات الأكسدة والاختزال .

والعنصر الانتقالي هو أي عنصر يمتلك غلاف d الممتلئ جزئياً في إحدى حالات تأكسده المعروفة ، والعناصر الانتقالية الداخلية هي التي تتميز بأغلفة f الممتلئة جزئياً . ولمركبات العناصر الانتقالية خصائص مميزة معينة تجعل من المناسب ان لم يكن من الضروري دراستها بصورة منفصلة عن مركبات عناصر المجموعات الرئيسية .

والعناصر الانتقالية صلبة وقوية وذات درجات انصهار عالية تكون السبائك مع بعضها البعض ، ومع فلزات أخرى لها قابليات التوصيل الكهربائي والحراري عالية ، ومن الخصائص المميزة الأخرى نجد أن لكل عنصر انتقالي عدة حالات تأكسد ممكنة الحدوث ، ومركباتها ملونة في الغالب وكثير من مركباتها ذات صفات بارامغناطيسية ، كما يحدث على أيوناتها غالباً بهيئة معقدات مع ليجاندات مختلفة ، وكذلك لمركباتها في أحيان كثيرة خصائص حفزية .

مما سبق يتضح لنا الأهمية الكبرى في دراسة كيمياء العناصر الانتقالية وهذا ما حدا بنا أن نشرع وفي وضع هذا الكتاب " مبادئ كيمياء العناصر الانتقالية " وكذلك بذرة الكتب في المكتبة العربية في هذا الموضوع. وهذا الكتاب " أسس كيمياء العناصر الانتقالية " يحتوي على ثمانية أبواب وهي : العناصر الانتقالية (السلسلة الأولى) - العناصر الانتقالية الداخلية - طرق عامة لتحضير مركبات العناصر الانتقالية البسيطة - كيمياء العناصر الانتقالية - الانتقالات الالكترونية والخصائص المغناطيسية للعناصر الانتقالية - ثبات حالات التأكسد للعناصر الانتقالية من

خلال التناسق - حركية وميكانيكية تفاعلات معقدات العناصر الانتقالية - ميكانيكية تفاعلات أيون المعقد في العناصر الانتقالية.

ونري أن وضع هذا الكتاب ضروري ملحة ، وذلك ليسد الثغرة في المكتبة العلمية العربية في مجل تخصصه ، ولكن تضيق اللغة العربية عن استيعاب التطورات العلمية الحديثة ، بل تشهد مواكبتها في طواعية ويسر . ونرجو أن نكون قد أسهمنا بقسط متواضع في هذا الميدان راجين المولي عز وجل أن يوفقنا دائماً الي أن نكون عند حسن ظن طلاب العلم والباحثين والله ولي التوفيق ،

والله ولي التوفيق .

أ . د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية

بكلية العلوم - جامعة الأزهر

الباب الأول

العناصر الانتقالية [السلسلة الأولى]

الباب الأول

العناصر الانتقالية (السلسلة الأولى)

"العنصر الانتقالي" يشير إلى المجاميع الثلاث للعناصر في الطائفة الثامنة من جدول مندليف، وهي العناصر .

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

وهذه العناصر تظهر بعض التشابه مع العناصر السابقة لها واللاحقة، أي أنها توصل الأنصاف الأولى للسلاسل الطويلة بالأنصاف الثانية .

وبعبارة أخرى، أن هذه العناصر، كما يوحي أسمها، تمثل انتقالاً بين العناصر الممثلة ذات الكهروموجية العالية جداً مثل عناصر الغلاف S والعناصر الممثلة ذات الكهروموجية المنخفضة جداً مثل عناصر الغلاف P .

وهذا المصطلح في الوقت الحاضر يستعمل بمفهوم أوسع ليشمل اغلب عناصر الغلاف d من الجدول الدوري الحديث . وفي بعض الأحيان يشار إلى جميع عناصر الغلاف d بمثابة عناصر أو فلزات انتقالية، غير أنه يفضل أن يقتصر هذا المصطلح على تلك الفلزات التي تحتوي على مدارات d الممثلة جزئياً فقط . وبموجب هذا التفسير هنالك ثلاث سلاسل من العناصر الانتقالية . تبدأ السلسلة الأولى من فلز Sc وتنتهي بفلز Ni، وتبدأ الثانية بفلز Y وتنتهي Pd، وتبدأ الثالثة بفلز La وتنتهي بفلز Pt .

وعناصر النحاس والفضة والذهب بعض نقاط التشابه المشتركة مع الفلزات الانتقالية، وهي لهذا السبب تعد من ضمن الفلزات الانتقالية . أما فلزات الخارصين والكاميوم والزرنيق فلها نقاط تشابه محدودة جداً مع الفلزات الانتقالية . وجميع أغلفة d فيها ممثلة كلياً بحيث لا تشترك في التفاعلات الكيميائية أو لا تشترك في تكوين الروابط الكيميائية . يبين الجدول التالي الفلزات الانتقالية في سلاسلها الثلاث .

سلاسل الفلزات الانتقالية

الطائفة في الجدول الدوري	السلسلة الانتقالية الأولى	السلسلة الانتقالية الثانية	السلسلة الانتقالية الثالثة	عدد إلكترونات 3d
III A	Sc		La	1
IV A	Ti	Y	Hf	2
V A	V	Zr	Ta	3
VI A	Cr	Nb	W	5
VII A	Mn	Mo	Re	5
VIII	Fe	Tc	Os	6
	Co	Ru	Ir	7
	Ni	Pd	Pt	8
IB	Cu	Ag	Au	10
IIB	Zn	Cd	Hg	10

وتمتلك ذرات فلزات السلسلة الاولى الكترون 4S واحداً أو اثنين، ويعاد نفس النمط تقريباً لاغلفة 4d و 5s واغلفة 5d و 6s في السلسلتين الانتقالييتين الثانية والثالثة على التوالي . ونجد أن توفر الكترونات d وكذلك الكترونات s هو الذي يضيف على الفلزات الانتقالية خصائصها المميزة .

وعند إمعان النظر في الجدول السابق نستطيع أن نقول أن العناصر الانتقالية ومن بينها عناصر الطائفة IB تمتلك اغلفة d ممتلئة جزئياً في الحالات الآتية .

(1) في الذرات المتعادلة (.....Zr,Y,Ti,Sc) .

(2) في إحدى حالات التأكسد المألوفة للعنصر، وهذا التعميم يبرر شمول عناصر الطائفة IB مع العناصر الانتقالية . فالنحاس Cu (II) يعد بحالة التأكسد هذه من العناصر الانتقالية لامتلاكه تركيباً الكترونياً وهو $3d^9$.

وفي هذا التركيب الالكتروني تعد اغلفة d ممتلئة جزئياً . وباستعمال نفس التبرير يعد كل من الفضة في حالة التأكسد Ag (II) والذهب في حالة التأكسد Au (III) من العناصر الانتقالية.

(3) في الذرات المتعادلة أو في حالة تأكسد معينة ولاحظ على سبيل المثال عدد الكترونات d في السلسلة الأولى ، فالحديد مثلاً يعد من العناصر الانتقالية وهو ذرة متعادلة $4s^2 3d^6$ ، كما يعد من العناصر الانتقالية وهو بحالة التأكسد $3d^6 Fe(II)$ أو بحالة التأكسد $3d^5 Fe(III)$.

وتشمل الدورتان السادسة والسابعة الطويلتان في الجدول الدوري الحديث على عناصر تمتلك اغلفة f ممتلئة جزئياً اما في ذراتها المتعادلة أو

في احدى حالات تأكسدها المألوفة . ويشار إلى هذه العناصر بعناصر الغلاف f وتسمى بالعناصر الانتقالية الداخلية .

وتشمل هذه العناصر سلسلة اللانثانات وتبدأ بالعنصر Ce ذي العدد الذري 58 وتنتهي بعنصر Lu ذي العدد الذري 71 .

وتشمل أيضاً سلسلة عناصر الأكتينات التي تبدأ بالعنصر Th ذي العدد الذري 90 وتنتهي بأحدث عنصر مكتشف في وقتنا الحاضر وهو عنصر لورانسيم Lu ذو العدد الذري 103 .

ونظراً للتشابه في السلوك الكيميائي والفيزيائي الذي يبدیه عنصر La وعدده الذري 57 يفضل في بعض الأحيان دراسة الكيمياء الخاصة به مع كيمياء عناصر اللانثانات رغم الامتلاء الجزئي لاغلفة d فيه ($6s^2 5d^1$) ويدرس للسبب نفسه، عنصر Ac وعدده الذري 89 مع سلسلة عناصر الأكتينات .

ولعناصر اللانثانات والأكتينات نقطة تشابه عامة مع عناصر الطائفة IIIA (La,Y,Sc) وهي أن لهذه العناصر جميعاً حالة تأكسد واحدة مهمة وهي حالة التأكسد $3+$. ولهذا السبب يُدرس عنصراً Y,Sc أحياناً مع عناصر اللانثانات .

وتوجد ضمن كل سلسلة من العناصر الانتقالية تشابهات واضحة المعالم بين عناصرها . ومثل هذه التشابهات لا توجد في دورات العناصر الممتلئة، وتكمن التشابهات بين العناصر الانتقالية في تشابه التركيب الإلكتروني والحجوم . وان هذه التشابهات تكون أكثر وضوحاً بين العناصر الانتقالية الداخلية .

ولا شك أن الاختلاف في التركيب الإلكتروني والاختلاف في بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية، أملى علينا إتباع تسمية مختلفة لعناصر الغلافين d (العناصر الانتقالية الرئيسية) و f (العناصر الانتقالية الداخلية) .

ولتفسير الاختلاف في نقاط التشابه بين العناصر الانتقالية الداخلية من جهة والعناصر الانتقالية الرئيسية من جهة أخرى، يلاحظ في العناصر الأخيرة أن مدارات d والممتلئة جزئياً تبرز فيها أو تنتأ إلى خارج محيط ذراتها أو أيوناتها بحيث أن الإلكترونات التي تشغلها تتأثر بشدة وتؤثر فيما يحيطها .

ولهذا السبب فإن عدداً من خصائص أيون معين ذي غلاف d الممتلئ جزئياً تعتمد على ترتيب الإلكترونات في هذه المدارات . أما في عناصر اللانثانات فيلاحظ عكس ذلك .

أن مدارات $4f$ الممتلئة جزئياً فيها بحجبها عن المؤثرات الخارجية (أو يغطيها أو يحميها) الإلكترونات الموجودة في مدارات $5p, 5s$. والتشابه في سلوك عناصر اللانثانات، ذلك لأن مدارات $5f$ (في الاكتانات) تكون أكثر تأثراً بالمحيط الخارجي من مدارات $4f$ (في اللانثانات) .

وتتغير خصائص العناصر الانتقالية بصورة ملحوظة من طائفة إلى أخرى ومع ذلك، فإذا أريد دراستها بصورة مجتمعة فإنها تتصف عموماً بصلادة كبيرة وبكثافات عالية وحجوم ذرية منخفضة ودرجات غليان وانصهار عالية، وقابلية علي تكوين السبائك مع بعضها وكذلك مع بعض العناصر الممتلئة الأخرى .

وفي هذا الجدول نجد بعض خصائص عناصر السلسلة الانتقالية الأولى كما يلي :

بعض خصائص عناصر السلسلة الانتقالية الأولى

طاقة التأين الثالث (ev)	طاقة التأين الثاني (ev)	طاقة التأين الأول (ev)	الكثافة (غم / سم ³)	نصف القطر الفلزي (A)	نصف قطر الأيون (A)M ⁺²	
24.76	12.80	6.54	3.0	1.60	-	Sc
22.14	13.57	6.83	4.49	1.324	0.90	Ti
29.7	14.65	6.74	5.98	1.224	0.88	V
31.00	16.49	6.76	7.2	1.172	0.84	Cr
33.75	15.46	7.43	7.21	1.26	0.80	Mn
30.63	16.2	7.83	1.86	1.165	0.76	Fe
33.48	17.04	7.80	8.83	1.157	0.74	Co
36.16	18.16	7.61	9.80	1.149	0.73	Ni
36.70	20.29	7.72	8.94	1.35	0.72	Cu
40.00	17.96	9.39	7.13	1.31	0.72	Zn

ولغرض تبويب دراسة هذه العناصر ندرس الخصائص التالية:-

- 1- التركيب الالكتروني للذرات والايونات
- 2- التشابه في الصفات الفيزيائية
- 3- حالات التأكسد المختلفة
- 4- تكوين ايونات ومركبات ملونة
- 5- الصفات البارامغناطيسية لايوناتها وذراتها
- 6- الخصائص الحفزية لايوناتها
- 7- تكوين المركبات الخلالية
- 8- تكوين المركبات المعقدة للعناصر الانتقالية .

أولاً: التركيب الالكتروني للذرات والايونات :

لابد من دراسة العوامل التي تحدد التركيب الالكتروني لذرات العناصر الانتقالية وايوناتها. تبني مناقشاتها علي الحجب الذي توفره مجموعة من الالكترونات الي الكترون معين عن تأثير شحنة النواة.

وبتعبير آخر، ان الكتروناً واحداً قد يساعد في تحديد المدار الذي يشغله إلكترون آخر ليس فقط بهذه الطريقة غير المباشرة وإنما بسبب الأثيرات المتبادلة المباشرة بين الالكترونات أيضاً.

وفي الواقع أن هذه التأثيرات المتبادلة هي التي تسبب اختلافات الطاقة بين الحالات المختلفة المشتقة من نفس التركيب الالكتروني.

فعلي سبيل المثال ،اذا كانت طاقتا مدارين لا تختلفان الا بكمية تساوي او تقل عن الطاقة الناشئة من التأثيرات المتبادلة بين الالكترونات، صبح من الصعب تخمين التراكيب الالكترونية من مجرد تصور تسلسل طاقة هذين المدارين.

وأحد أهم الأمثلة من هذا النوع هو للثبات الخاص التي تتمتع به تراكيب الكترونية تكون المدارات فيها إما ممتلئة كلياً أو نصف ممتلئة وهي حالات تتصف برمز الحالة S لان $L = 0$ وهذا الثبات الخاص ناتج عن طاقة التبادل **exchange energy** الكبيرة .

ونجد ان ترتي الكروم والنحاس في حالة السكون تتخذان التركيبين $3d^5 4s^1$ و $3d^{10} 4s^1$ علي التوالي، وفي هذين العنصرين يستعار احد الالكترونات من مدار ذي طاقة مشابهة وهو مدار 4s لكي يتم بلوغ الغلاف النصف الممتليء في Cr والغلاف الممتليء في Cu .

وفي السلسلة الثانية للعناصر الانتقالية يصبح الشذوذ اكثر تعقيداً كما تبينه التراكيب الالكترونية بالجدول التالي:

العنصر المدار	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

وهنا يصعب تقديم تحليل بسيط لهذا الشذوذ، لان كلتا قوتي نواة - الكترون ، والكترون - الكترون تلعب دورها في تحديد هذه التراكيب الالكترونية.

فعلي الرغم من ان تفضيل الغلاف 4d الممتليء واضح عند نهاية السلسلة وان عنصري Nb، MO يفصلان تركيب الغلاف نصف الممتليء، فإننا نجد ان التركيب الالكتروني لعنصر Tc لا يعتب هذا التفضيل عاملاً حاسماً عبر هذه السلسلة من العناصر الانتقالية.

ولابد هنا من تقديم تعليل بسيط يفسر الثبات الخاص لاغلفة نصف ممثلة واخري ممثلة ،ان اضافة الكترون خامس الي ايون d^4 تجعله يتخذ برماً موازياً لبرم الالكترونات الاربعة،ولهذا السبب لا يكتسب هذا الالكترون ثبات من قبل طاقة التبادل علي الاطلاق.

نستخلص من هذا المثال ان التركيب الالكتروني d^5 يقاوم بشدة اضافة الكترون جديد كما يقاوم فقدان احد الكتروناته.

وهذا هو ما نعينه بثبات الغلاف نصف الممتليء،وليس لهذا التعليل اية علاقة بقوة رابطة فلز-ليجاند ،وباستعمال تعليل مماثل نفسر ثبات الغلاف الممتليء.

مثال (1) :

نلاحظ التراكيب الالكترونية الاتية لبعض عناصر اللانثانات المبينة،يتخذ عنصر Gd التركيب الالكتروني المشار اليه أدناه بدلاً من التركيب الالكتروني $6s^2 5d^0 4f^8$ المتوقع .علل ذلك.

العنصر المدار	Sm	Eu	Gd	Tb
6s	2	2	2	2
5d	0	0	1	0
4f	6	7	7	9

الحل :

في عنصر Gd ينحي احد الالكترونات من مدار 4f الي مدار آخر ذي طاقة مشابهة وهو مدار 5d لكي يتم الحفاظ علي ثبات غلاف 4f نصف الممتليء.

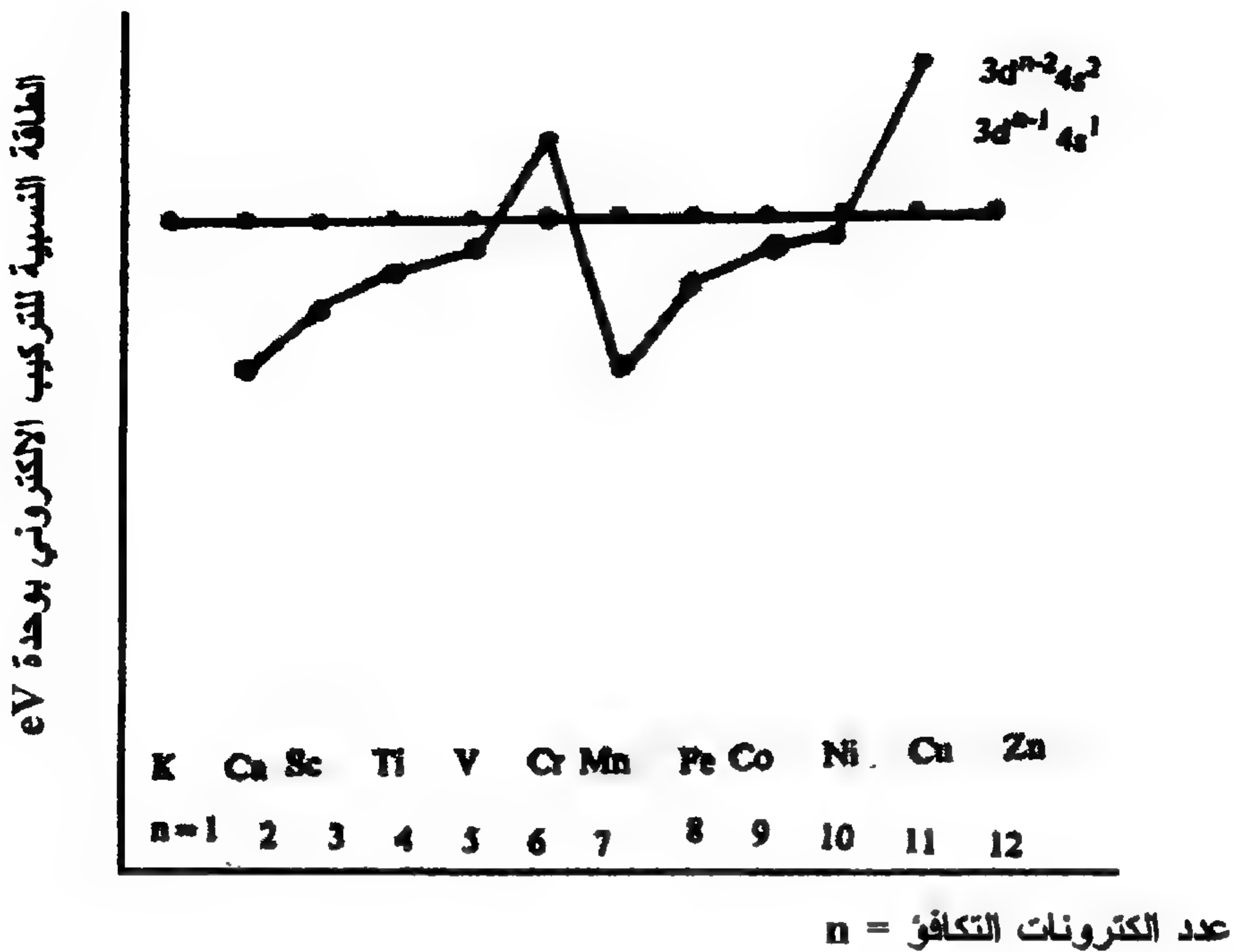
ومن المفيد أيضاً ان نشير الي ان التأثيرات المتبادلة بين الالكترونات وكذلك التغيرات الحاصلة في الشحنة الكلية للنواة، جميعاً يلعب دوراً في تحديد التراكيب الالكترونية للأيونات وتفضيل تركيب الكتروني معين علي تركيب الكتروني اخر.

ان امتلاء مدار 3d قبل مدار 3d لا يخولنا القول بأن مدار 4s هو اكثر استقراراً (اقل طاقة) علي الدوام من مدار 3d ، اذ لو كان الأمر كذلك ،لوجب علي الفلزات الانتقالية ان تتأين بفقدان الالكترونات من مدارات 3d قبل فقدانها من مدار 4s .

ان الواقع يؤيد انها تتأين بفقدان الالكترونات من مدار 4s أولاً الكترون - نواة وتتأثر الكترون - الكترون، وحجب الالكترون عن قوة جذب النواة من قبل الالكترونات الاخرى، وقوي التبادل هي التي تحدد ثبات تركيب الكتروني معين.

وعند رسم العلاقة بين الطاقات النسبية للتراكيب الالكترونية (بوحدة eV) وعدد الكترونات التكافؤ (n) في الشكل التالي نستطيع بسهولة ان نقرر بصورة تقريبية التركيب الالكتروني الاكثر استقراراً عبر السلسلة الانتقالية الاولى وكذلك معرفة حالة الأكسدة الاكثر استقراراً لأيوناتها.

ويلاحظ في الشكل التالي ان طاقة مدار 4s المحتوي علي الكترون واحد اتخذت بصورة اختيارية مساوية الي الصفر. يلاحظ ان التركيب الاكثر استقراراً لعنصر Sc هو $3d^1 4s^2$ ونجد الطاقة سالبة ، واذا ما أزيد إزالة احد الكترونات تكافؤه، فان هذا الالكترون يزال من مدار 4s وليس من مدار 3d .



علاقات الطاقات النسبية للتركيب الالكتروني المختلفة بعدد الكثرونات التكافؤ

وان عملية هذا التحول توصف بالتغير $3d^1 4s^2 \rightarrow 3d^1 4s^1$ وليس بالتغيير $3d^1 4s^2 \rightarrow 4s^2$ ، واذا ما وصلنا الي عنصر Cr نجد ان التركيب الاكثر استقراراً هو $3d^5 4s^1$ وليس $3d^4 4s^2$.

وهذا ما نلاحظه أيضاً في عنصر Cu حيث يفضل التركيب الالكتروني $3d^{10} 4s^1$ في حالة السكون علي التركيب الالكتروني $3d^9 4s^2$ ، لان التركيب الالكتروني الأخير ، كما يتضح من الشكل السابق اعلي طاقة بكثير من التركيب الالكتروني الاول.

أما عناصر Ni , Co , Fe , Mn فتفضل في حالة السكون التركيب الالكتروني $3d^{n-2} 4s^2$ لأنه يمثل حالات طاقة اقل من

التركيب الالكتروني $3d^{n-1}4s^1$ فعلي سبيل المثال، ان عنصر Mn في حالة السكون يفضل التركيب الالكتروني (1)



علي التركيب الالكتروني (2)

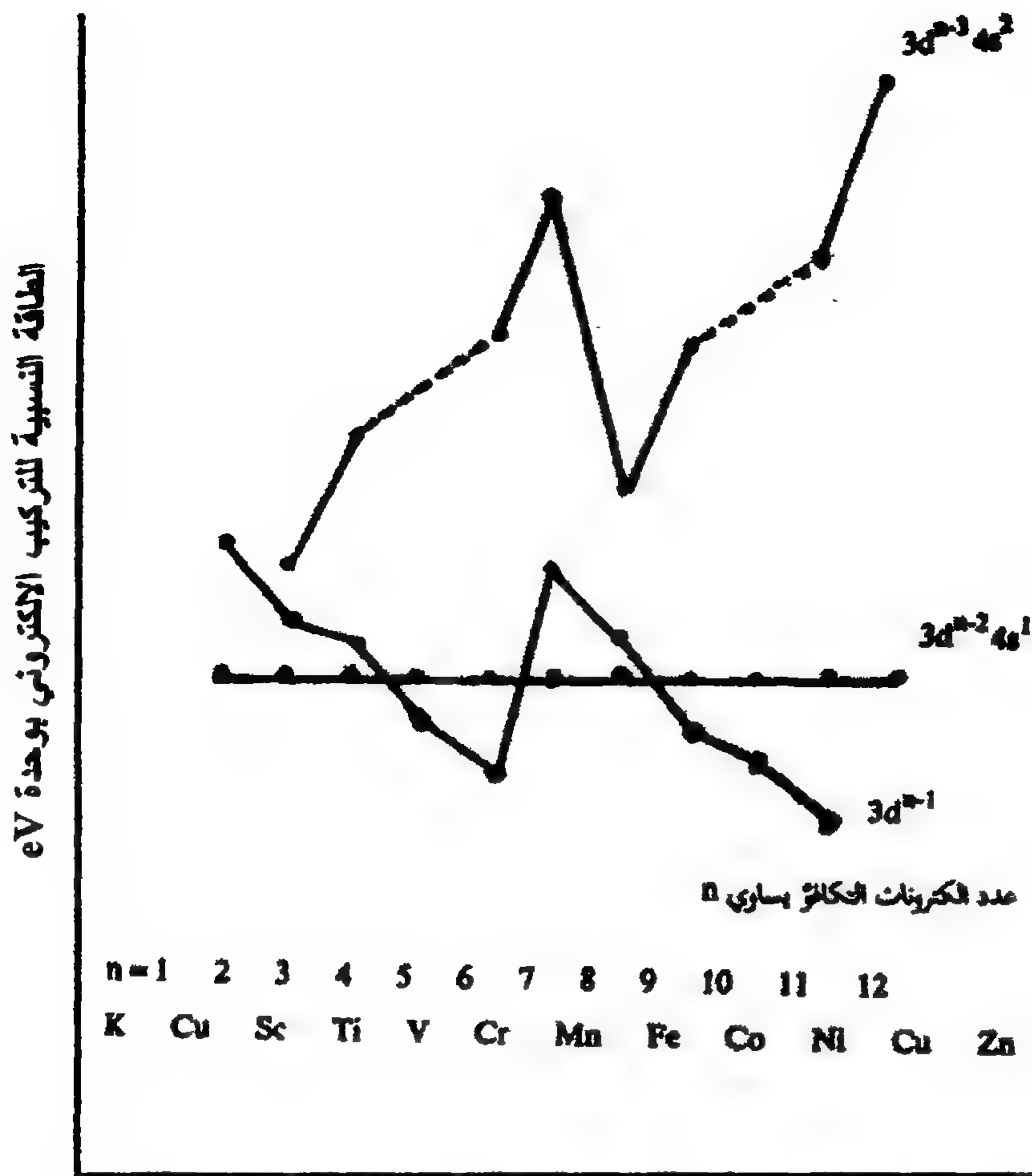


وذلك لان التركيب الالكتروني الثاني يتضمن حالة طاقة اعلي تتمثل بالتناظر الحاصل بين الكترونين موضوعين في مدار 3d واحد ذي صفات اتجاهية عالية.

وإذا ما نظرنا الي التركيب الالكتروني الاول الذي يفضل عنصر Mn في حالة السكون، نجد انه يمثل برمz الحالة S لان $L = 0$ اما التركيب الالكتروني الثاني فيمثل برمz حالة الطاقة الاعلي D لان $L = 2$.

وعلي غرار الشكل السابق نلاحظ ان الشكل التالي هو الاخر يبين التراكيب الالكترونية الأكثر استقراراً لحالة تأكسد معينة عبر سلسلة العناصر الانتقالية الاولى، وهي حالة التأكسد $+1$.

وعلي العموم، ان التركيب الالكتروني $3d^{n-3} 4s^2$ المعطى في المنحني الاعلي من هذا الشكل يمثل حالة طاقة عالية لانتباها هذه الايونات لانه يصور عملية التأين وكأنها نحصل بفقدان الالكترون من مدار d . ويمكن القول ان هذا المنحني يمثل حالة اشارة لهذه الايونات .



علاقات الطاقات النسبية للتركيب الإلكتروني لأيونات بعدد الإلكترونات التكافؤ

وإذا ما نظرنا إلى المنحنيين الممثلين بالتركيبتين الإلكترونيين $3d^{n-1}$ و $3d^{n-2} 4s^1$ نجد أن الاتجاه العام لتكوين هذه الأيونات يتم بعملية فقدان أحد الإلكترونات مدار $4s$ بما ينسجم مع عدد أكبر من الإلكترونات في مدارات $3d$ وعدد أصغر في مدار $4s$.

غير أن الأمر لا يجري بهذه البساطة دائماً ، فعلي سبيل المثال، نعلم أن التركيب الإلكتروني لذرة V في حالة السكون هو $3d^3 4s^2$ ، وإذا ما أريد

تكوين ايون V^{+} بفقدان احد الكتروني $4s$ ، يكون التركيب الالكتروني بعد فقدان الالكترون هو $3d^3 4s^2$.

وبرغم ذلك نجد ان التركيب الالكتروني المفضل لهذا الايون هو $3d^4$ (اي $3d^{n-1}$) نعيد الي الازهان قولنا السابق بان محصلة التأثير الكلي لجميع القوي العاملة هي التي تحدد ثبات تركيب الكتروني معين.

مثال (2) :-

يمكن ان نكتب لايون Mn^{+} التراكيب الالكترونية $(1) 3d^4 4s^2$ $(2) 3d^5 4s^1$ $(3) 3d^6$ ما هو التركيب الالكتروني الاكثر استقراراً ولماذا ؟

الحل :-

التركيب الالكتروني (1) يمثل فقدان احد الالكترونات من مدار d ، وتلك حالة طاقة عالية .

التركيب الالكتروني (2)



يمثل برمز الحالة 7S وهي حالة ذات تعددية كبيرة ولها $L = 0$ وهذا التركيب يمثل جميع المدارات وهي نصف ممتلئة.

اما التركيب الالكتروني (3)



فيحتوي علي الكترونيين في مدار واحد ذي صفات اتجاهية عالية. وبسبب التنافر بين هذين الالكترونين تكون طاقة هذا التركيب عالية.

ان رمز الحالة هنا هو D^5 ،وهي حالة ذات تعددية اقل وقيمة L اكبر من التركيب الالكتروني (2) ..

مثال (3) :-

اختر من بين التراكيب الالكترونية الاتية التركيب الاكثر استقراراً.

- (1)

↑	↑	↑		
---	---	---	--	--

↑↓

- (2)

↑	↑	↑	↑	
---	---	---	---	--

↑

- (3)

↑	↑	↑	↑	↑
---	---	---	---	---

--

الحل :-

هذه هي بعض التراكيب الالكترونية المحتملة لايون Cr^+ التركيبان الالكترونيان (1) و (2) غير محبنيين ويخالفان قاعدة هوند من حيث ان التركيب الالكتروني الاول يضع الكترونين في مدار $4s$.

وهذا المدار يكون اعلي طاقة من مدار $3d$ في الوقت الذي يحتوي علي مدارين شاغرين. وتستعمل نفس المناقشة لالغاء التركيب الالكتروني (3) هو الأكثر استقراراً وبمثل برمز الحالة S^6 ..

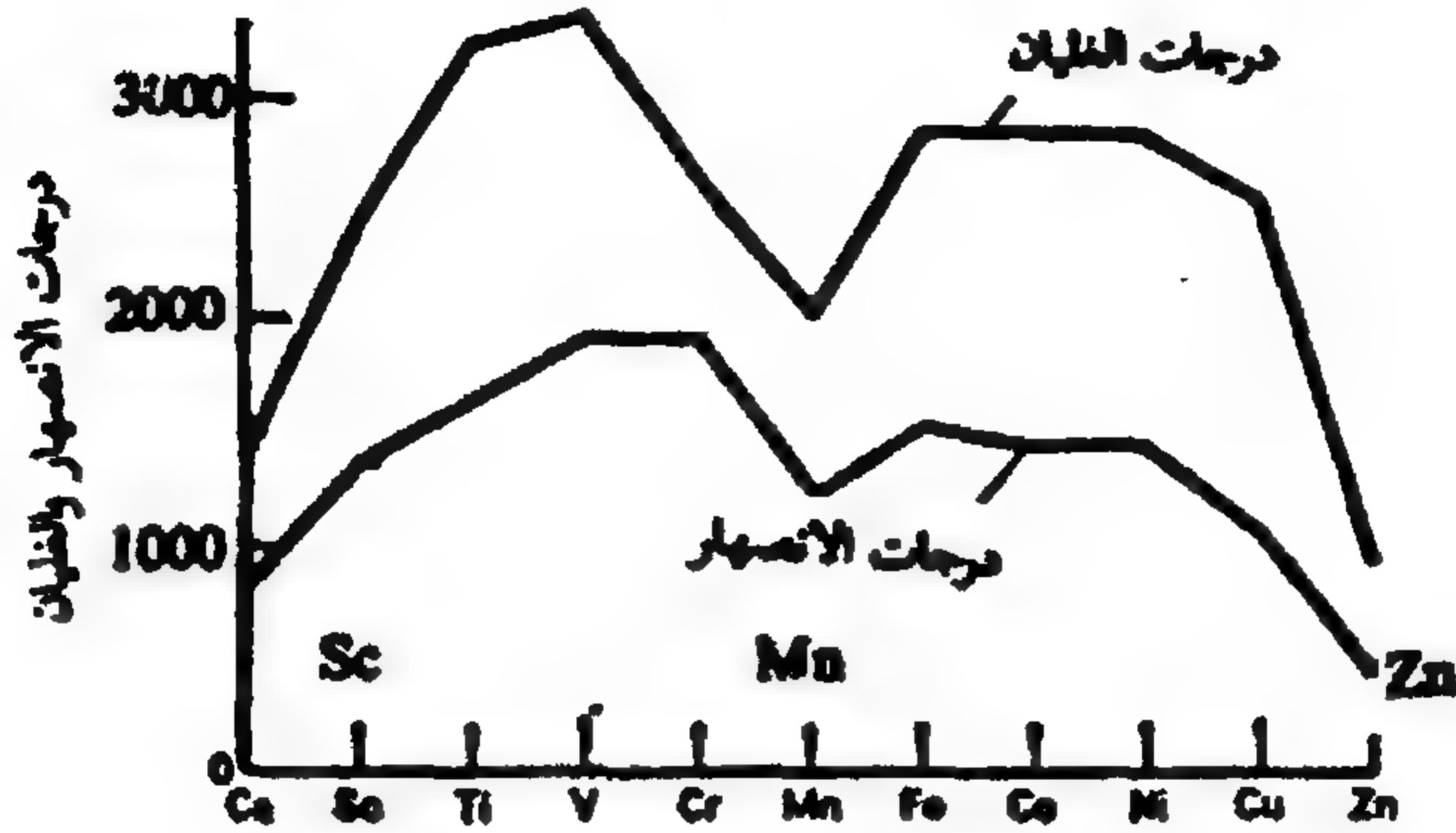
ثانياً : مدي التشابه في الصفات الفيزيائية :

لا تختلف الصفات الفيزيائية لهذه العناصر كثيراً وان كثيراً من هذه الصفات تتغير باتجاه منتظم.

أولاً : الخاصية الفلزية :-

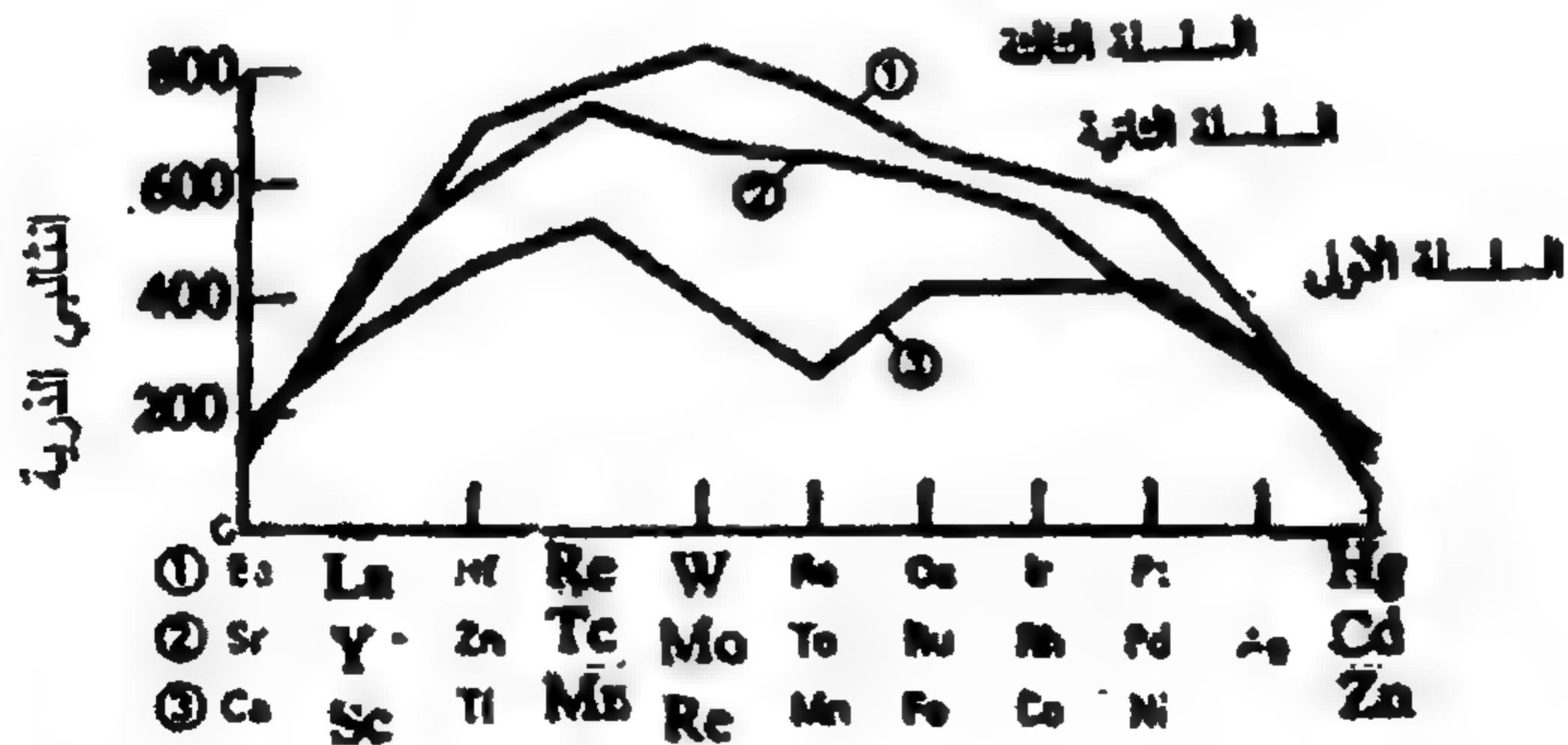
تعد العناصر الانتقالية فلزات حقيقية ويستعمل الكثير منها في

مجالات صناعية مختلفة. ونذكرنا انها فلزات صلبة وقوية ولماعة
ولها درجات انصهار وغليان عالية كما في الشكل التالي :



درجات انصهار وغليان السلسلة الأولى للفلزات الانتقالية (c°)

ان إنثالبي التذرية لهذه الفلزات عال ايضاً ولها قابلية انضغاط منخفضة. وهذه الخصائص توحى بترايط معدني بين ذرات هذه الفلزات في التركيب الفلوري كما في الشكل التالي :



إنثالبي التذرية للفلزات الانتقالية (kJmole^{-1})

ويرجع الترابط المعدني القوي، ولو جزئياً في الأقل، الي توفر الكترونات d. فالصوديوم مثلاً، الذي نجده طرياً وذا قابلية

انضغاط عالية، للترابط المعدني الكترونية الوحيد الموجود في مدار 3S .

لكن الحديد يوفر الكترونيين من مدار 4s وستة الكترونات كحد أقصى من مدارات 3d ومن ناحية أخرى، يلاحظ أن الفلزات الانتقالية تظهر قابليات توصيل حرارية وكهربائية عالية.

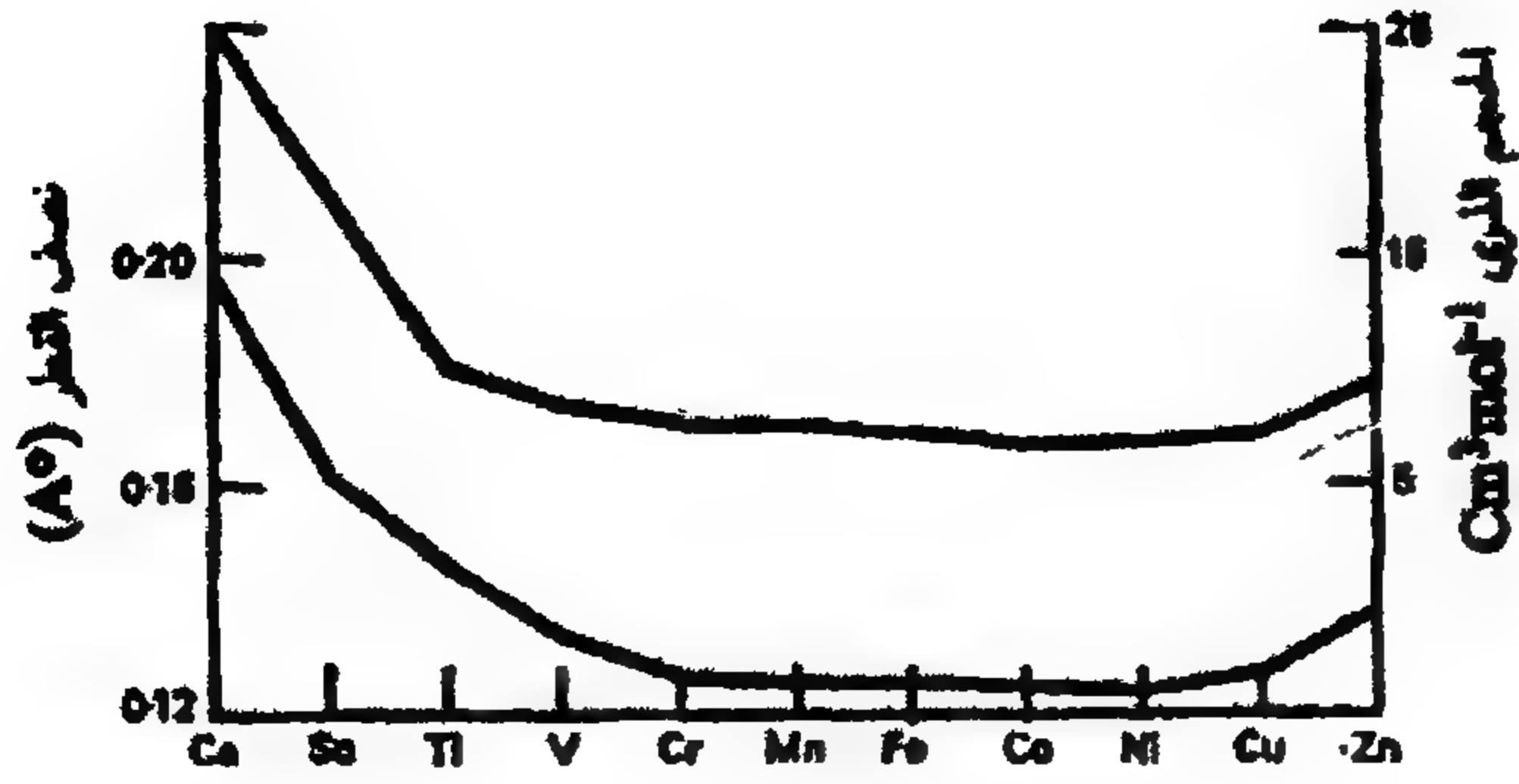
ثانياً : التركيب البلوري :-

تتخذ العناصر الانتقالية اشكالاً بلورية مختلفة . يمكن أن يتخذ بعضها الشكل المكعبي ذا الوجه المركزي، وبعضها الشكل المكعبي ذا الجسم المركزي والبعض الآخر يتخذ الشكل السداسي ذا الرص المتقارب.

واغلب هذه الفلزات يوجد بأشكال متآصلة Allotropes وهي تكون السبائك بسهولة مع بعضها أو مع بعض العناصر الممثلة الأخرى. وخاصية تكوينها للسبائك تعزي الي حد ما الي انصاف اقطارها الفلزية المتشابهة تقريباً.

ثالثاً : نصف القطر الفلزي والكثافة والحجم الذري :-

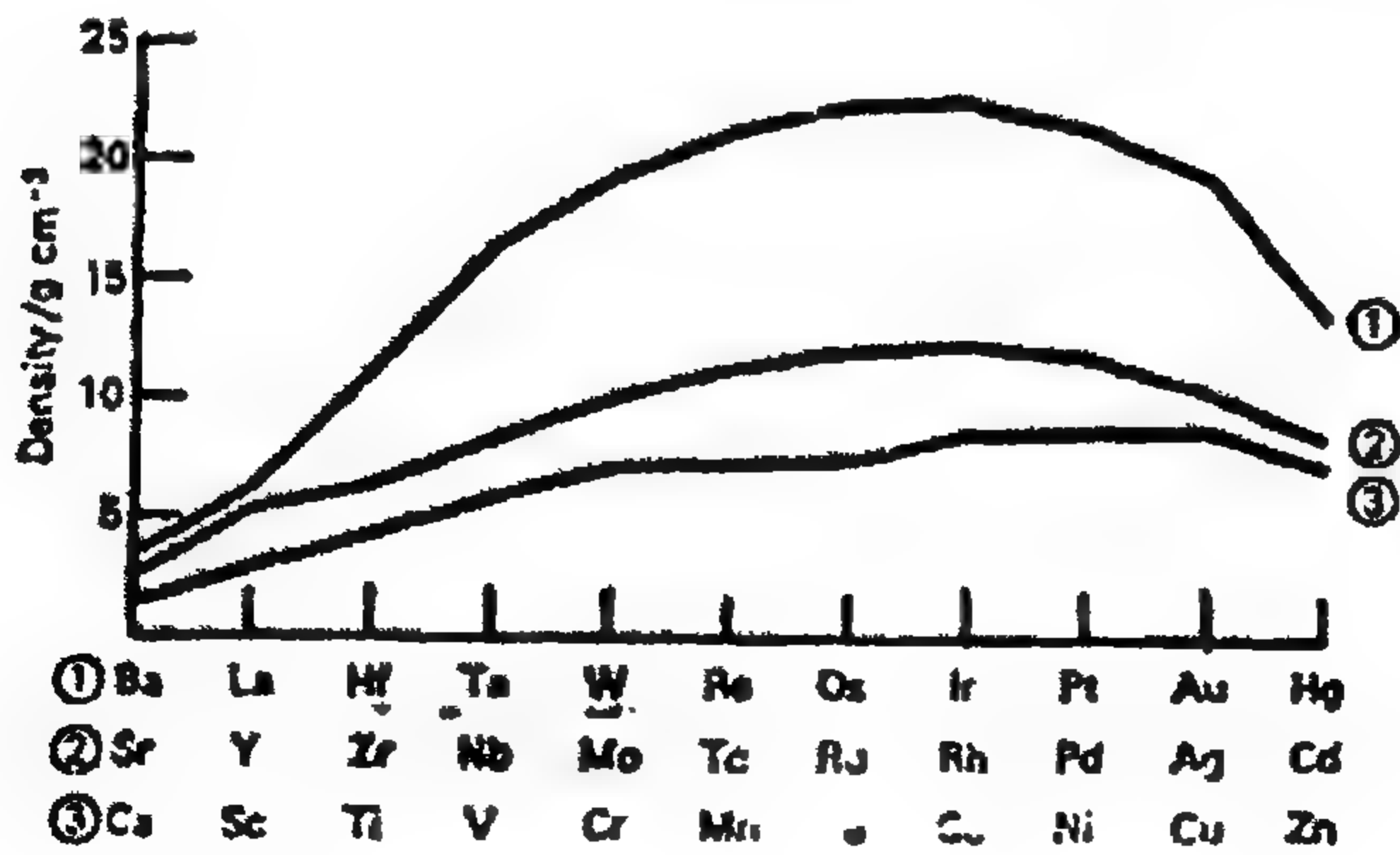
يتناقص نصف القطر الفلزي ابتداءً من عنصر Sc الي عنصر Ni ،ويبدو لأول وهلة ان اضافة الالكترونات تزيد من نصف القطر الفلزي (التساهمي)، وغير ان اضافة الالكترونات تحدث في مدار داخلي (المدارات التي يعلوها مدار الممتليء - هذا بالنسبة لفلزات السلسلة الانتقالية الاولى) كما في الشكل التالي :



أصاف الأقطار الفلزية (المنحني الأسفل) والحجوم الذرية (المنحني الأعلى)
لسلسلة الفلزات الانتقالية الأولى

ويصاحب هذه الإضافة ازدياد في الشحنة النووية المؤثرة ابتداءً من
عنصر Sc الي عنصر Ni . والزيادة الحاصلة في الشحنة النووية المؤثرة هي
المسئولة عن النقصان الطفيف في نصف القطر الفلزي الملاحظ عبر السلسلة
الواحدة للفلزات الانتقالية.

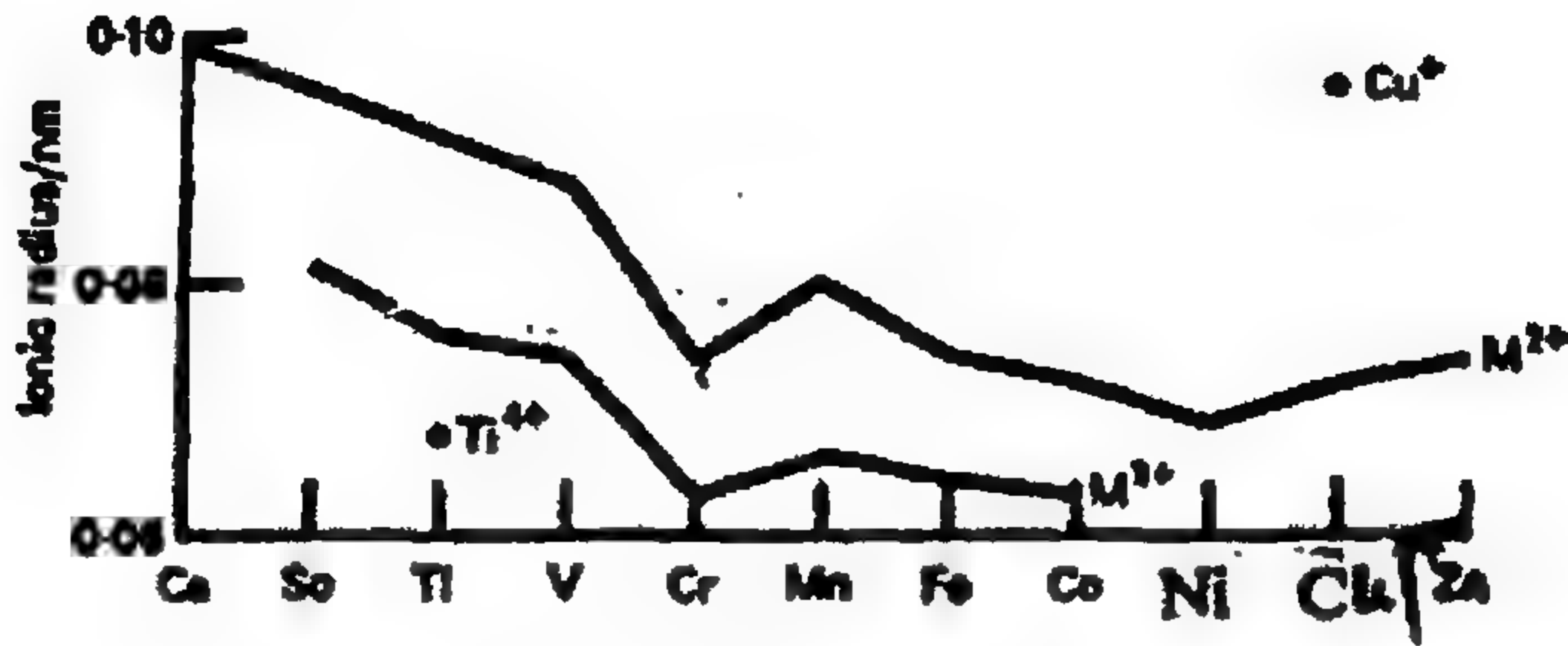
ان نقصان نصف القطر المقترن بزيادة شحنة النواة، وبالتالي زيادة
الكتلة الذرية يسبب زيادة في الكثافة ونقصاناً في الحجم الذري ابتداءً من Sc
الي Ni (لاحظ الشكلين السابق والتالي) :



كثافة الفلزات الانتقالية

رابعاً : نصف القطر الأيوني والتماثل في البنية :

يلاحظ نقصان منتظم ضئيل في انصاف اقطار الايونات ذات الشحنة المتشابهة ابتداء من Sc الي Ni وبرغم ذلك،يتشابه كثير من الايونات من حيث الحجم وخاصة في مركباتها المتماثلة في البنية isomorphous كما في الشكل التالي :

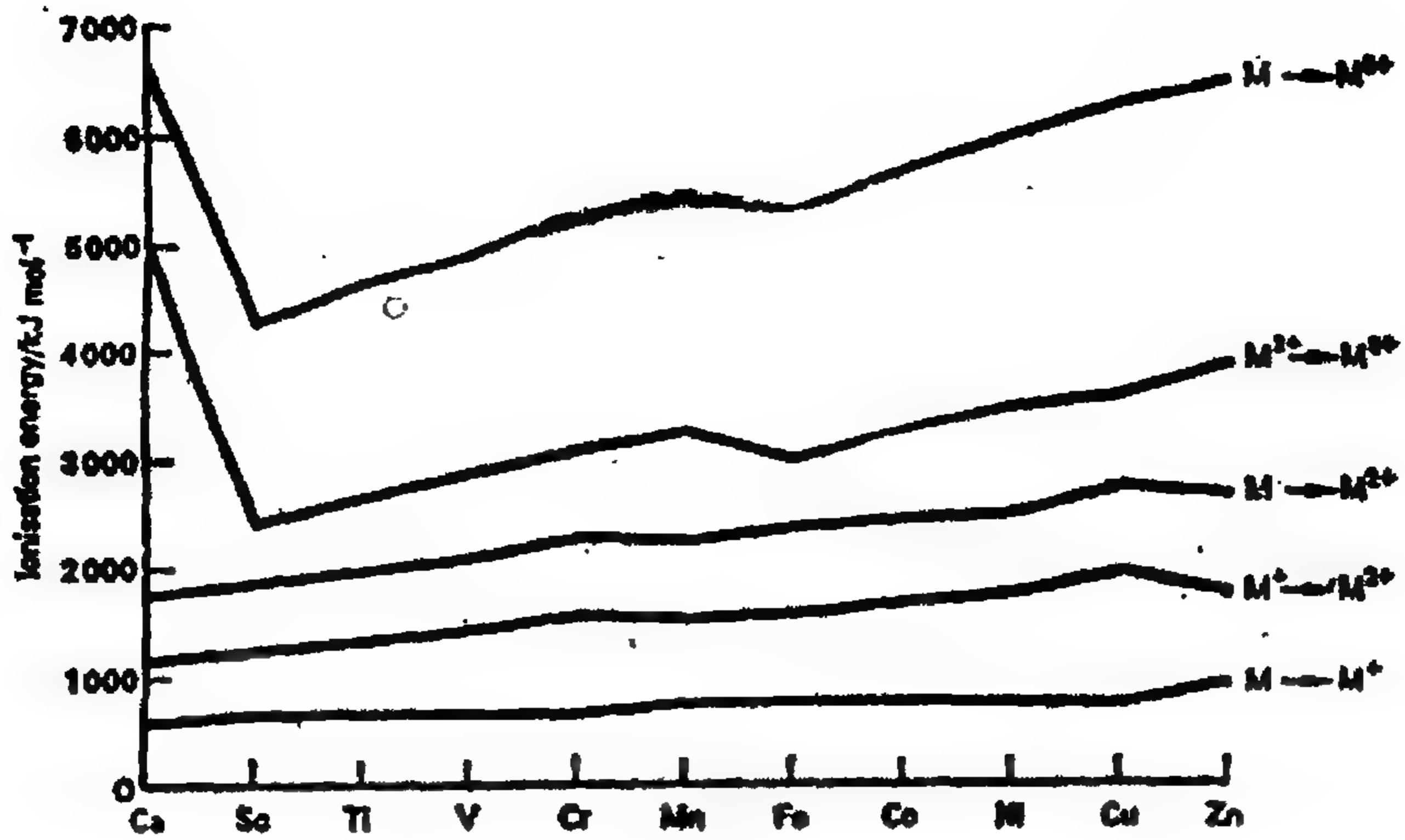


أنصاف أقطار أيونات السلسلة الانتقالية الأولى

كما ان ايون Mg^{+2} ، علي سبيل المثال ، في المركب $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ يمكن استبداله بأحد ايونات Fe^{2+} ، Mn^{2+} ، Co^{2+} ، V^{2+} او Ni^{2+} لكن Al^{3+} في مركبات الشب $(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $M^{+}Al^{3+}$ يمكن استبداله بأحد ايونات Fe^{3+} ، Mn^{3+} ، Cr^{3+} ، V^{3+} ، Ti^{3+} أو Co^{3+} .

خامساً : طاقة التأين Ionization Energy :-

يبين الشكل التالي تغير طاقات التأين الأول والثاني والثالث لسلسلة الفلزات الانتقالية الأولى .يلاحظ بصورة عامة ازدياد في قيم طاقات التأين ابتداء من Sc الي Ni يفسر هذا الازدياد علي أساس ازدياد الشحنة المؤثرة للنواة بنفس الاتجاه .ومعني ذلك ازدياد القوة التي تمسك الالكترون المراد إزالته ابتداء من Sc الي Ni .



طاقات التأين لفلزات السلسلة الانتقالية الأولى

ويلاحظ مما سبق ان مجموع طاقتي التأين أول والثاني يعطي الطاقة اللازمة لتكوين الأيون M^{3+} في الحالة الغازية. وان مجموع طاقات التأين الأول والثاني والثالث يعطي مقدار الطاقة اللازمة لتكوين الأيون M^{3+} في الحالة الغازية .

حالات التأكسد المختلفة :-

وتتصف العناصر الانتقالية بتكوينها لأيونات موجبة في حالات تأكسد مختلفة وذلك بسبب تقارب طاقة الكترونات مدارات $(n-1)d$, ns الامر الذي يجعلها قادرة علي المشاركة بعدد مختلف من الالكترونات في الترابط الكيميائي.

تعتمد درجات استقرار حالات التأكسد المختلفة علي عوامل كثيرة ومن بينها التركيب الالكتروني، ونوع الترابط ايونياً كان ام تساهمياً ، والكيمياء الفراغية، وطاقة التسامي، وطاقة الشبكية، ونوع المذيب، وطاقة التمدوب .

وفيما يلي ندرج بعض الملاحظات عن حالات التأكسد.

(1) تختلف حالات التأكسد للعنصر الانتقالي بعضها عن بعض بمقدار وحدة واحدة بخلاف ما عليه في العناصر الممثلة حيث يكون الفرق بين حالة التأكسد والاخرى بمقدار وحدتين.

وبسبب تعدد حالات التأكسد للعناصر الانتقالية تعد حالات التأكسد المنخفضة عموماً قاعدية في صفاتها بينما تكون حالات التأكسد العليا حامضية. ومعني ذلك ان حالات التأكسد المنخفضة تكتسب استقراراً في الوسط الحامضي وحالات التأكسد العليا تكتسب استقراراً في الوسط القاعدي.

(2) تكون مدارات ns , $(n-1)d$ في بداية كل سلسلة انتقالية ذات طاقة متشابهة، لذلك فالعناصر المتقدمة من كل سلسلة وهي Sc و Y و La حيث التركيب الالكتروني لها ns^2 , $(n-1)d^1$ تتصف بحالة التأكسد $+3$ في مركباتها الايونية.

لكن هذا السلوك لا يكون عاماً عند المرور عبر اية سلسلة انتقالية، لان الكترونات d ، عبر نهاية كل سلسلة انتقالية، تصبح تدريجياً جزءاً من اللب الالكتروني الخامل **inert core** وتتضاءل فرص مشاركتها في تكوين الايونات.

ولهذا السبب فان ايونات $Sc(III)$, $Mn(VII)$, $V(V)$, $Ti(IV)$, $Cr(VI)$ تمثل سلسلة من ايونات ذات قابلية مؤكسدة متزايدة. ولا يوجد دليل يؤكد حالة التأكسد $Fe(VIII)$ او حالات تأكسد النحاس التي تزيد عن $+3$.

(3) وفي حالة الشحنة العالية علي الذرة عند الانتقال من السلسلة الاولى الي السلسلتين الثانية ،والثالثة ،يصبح التمييز بين الكترونات $(n-1)d$, ns محدوداً اي يتناقص فرق الطاقة بين هذه الالكترونات وتصبح الالكترونات التكافؤ مشدودة الي النواة بقوة اقل وذلك بسبب ازدياد الحجم الذري.

كما ان الالكترونات $3d$ لا تعد مخترقة نحو النواة **non- penetrating** ،بعكس الالكترونات $4d, 5d$ ذات القابلية الاختراقية المتزايدة. ولهذه الأسباب تصبح حالات التأكسد العليا في السلسلة الثانية، وبخاصة في السلسلة الثالثة، أكثر استقراراً مما عليه في السلسلة الاولى.

ومعني ذلك، يصبح بلوغ حالات التأكسد العليا في السلسلة الثالثة أسهل من السلسلة الثانية وهذه بدورها أسهل من السلسلة الأولى . تكتسب هذه الحالات التأكسدية درجات استقرار مختلفة عند ارتباط الفلزات الانتقالية مع لافلزات مختلفة.

وكتوضيح عام لهذا التمييز ندرج ادناه حالات التأكسد العليا لبعض فلزات السلسلتين الانتقاليتين الاولى والثالثة، التي يتم بلوغها مع لافلزات مختلفة.

(4) يوجد عبر كل سلسلة انتقالية تناقص تدريجي لحالة تأكسد معينة نسبة للفلز. والاستثناء الملحوظ هو في ثبات ايوني Mn^{2+} , Zn^{2+} بما ينسجم مع ثبات الغلاف النصف الممتليء في ايون Mn^{2+} وثبات الغلاف الممتليء في ايون Zn^{2+} .

كبريتيدات	او كسيدات	ايونيدات	كلوريدات	فلوريدات	الفلز الانتقالي
4	5	3	4	5	V
5	5	5	5	5	Ta
3	6	3	3	5	Cr
6	6	4	6	6	W
3	7	2	4	4	Mn
7	7	4	6	7	Re
2	4	2	2	4	Co
6	6	3	4	6	Ir
2	4	2	2	4	Ni
4	4	4	4	6	Pt

وكما كانت حالة التأكسد اعلي فان التناقص في استقراريتها عبر السلسلة الانتقالية يبدو اكثر وضوحاً وذلك لان حالات التأكسد العليا تتضمن إزالة عدد اكبر من الكترونات d في الوقت الذي تزداد فيه ثبات هذه الالكترونات عبر السلسلة بحيث تصبح جزءاً من اللب الالكتروني الخامل في نهاية السلسلة.

(5) يتوقع لحالة التأكسد $1+$ ان تكون غير مستقرة في جميع الأحوال باستثناء Cu^+ وحتى حالة النحاس Cu^+ تكون غير مستقرة وتتجزأ الي Cu^{2+} و Cu ما لم تتحد مع بعض المواد المعقدة التي تمنحها الاستقرار.

ولا يتوقع وجود هذه الحالة التأكسدية في المركبات البسيطة للعناصر الانتقالية. وأحد العوامل التي تحول دون تكون حالة الأكسدة +1 هو طاقة التسامي العالية نسبياً للفلزات الانتقالية، وخاصة عندما تكون طاقة التأين وطاقة التمدوب منخفضتين.

(6) يزداد ميل العناصر لتكوين ايونات تحمل شحنة موجبة تساوي رقم الطائفة (أعلى حالة أكسدة) ابتداءً من أول السلسلة في الطائفة IIIA إلى الطائفة VA $V(V)$, $Ti(IV)$, $Sc(III)$.

ونرى بعد الطائفة الخامسة إما أن تكون حالة الأكسدة العليا مؤكسدة قوية $Cr(VI)$ و $Mn(VII)$ أو لا وجود لها (Ni, Co, Fe) لا يعرف للحديد حالة الأكسدة $Fe(VIII)$. وبهذا يمكن القول بأن القابلية المؤكسدة لهذه الأيونات تقع حسب التسلسل الآتي .



وهذا التسلسل يشير إلى أن أيون البرمنجنات يؤكسد الكروم ومركباته إلى أيون الكرومات، وأن أيون الكرومات يؤكسد الفناديوم ومركباته إلى أيون الفنادات، وأن أيون الفنادات يؤكسد التيتانيوم ومركباته إلى أيون التيتانات.

(7) وفيما يلي حالات الأكسدة المعروفة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى .

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
								1	
	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3		
	4	4		4		4			
		5							
			6	6	6				
				7					

تكوين ايونات ومركبات ملونة :-

ان مدارات d الخمسة في الايون الحر أي الحالة الغازية للفلز الانتقالي تكون ذات طاقة متشابهة. يقال عن هذه المدارات في مثل هذه الحالة أنها متساوية لانحلال **degenerate**، وان الإلكترونات تشغلها وفقاً لقاعدتي باولي **Exclusion Principle Pauli** وهو ند بما يحقق اعلي تعددية **multiplicity** للايون الحر .

ومع ذلك، لا تتخذ هذه المدارات شكلاً واحداً، وهي ذات اتجاهات فراغية مختلفة . وفي المعقدات التي تكونها ايونات الفلزات الانتقالية تتأثر مدارات d بالمجال الكهربائي الذي تسلط الليجاندات الموضوعه حول ايون الفلز .

وفي المجال الليجاندي (او المجال البلوري) الثماني السطوح تتأثر ثلاثة مدارات d بصورة مختلفة عن تأثير المدارين الاخرين. حيث

تزداد ثبات هذه المدارات الثلاثة حيث يطلق عليها مجموعة مدارات t_{2g} يقل ثبات المدارين الآخرين ويطلق عليهما مدارا e_g).

ان هذا التأثير بالمجال الليجاند يزداد الانحلال الذي بصف مدارات الايون الحر ويجعل مدارات t_{2g} بانحلال يختلف عن انحلال مداري e_g ويسمي فاصل الطاقة بين هاتين المجموعتين "طاقة المجال الليجاند". يعتمد مقدار هذه الطاقة على طبيعة الليجاند وطبيعة الايون المركزي.

تختلف الليجاندات في قوة المجال الذي تسلطه. فبعضها يسلط مجالاً اكبر من المجال الذي يسلطه البعض الآخر. فعلى سبيل المثال، يلاحظ ان ليجاند CN^- تسلط مجالاً اقوي بكثير من المجال الذي تسلطه جزيئة H_2O .

والقيمة الفعلية لفاصل الطاقة تعد ذات مدلول مهم لانها تقرر مقدار الطاقة الضوئية التي يمتصها الالكترون في انتقاله من احد مدارات t_{2g} الي احد مداري e_g ومقدار الطاقة الضوئية الممتصة يفسر الالوان المختلفة لمركبات الفلزات الانتقالية.

ان فاصل الطاقة بين مجموعتي مدارات t_2 و e في معقد $[Cu(CN)_4]^{2-}$ مثلاً، ينسجم بالضبط مع مقدار الطاقة اللازمة لامتصاص الضوء الاصفر من قبل الالكترون المنتقل. ولهذا السبب يبدو الايون $[Cu(H_2O)_n]^{2+}$ بلون ازرق.

أما في الايون $[Cu(CN)_4]^{2-}$ فإن فاصل الطاقة بين مجموعتي مدارات t_2 و e كبير بحيث ان الالكترون المنتقل لا يمتص ضوءاً مرئياً وانما يمتص الطاقة في المنطقة فوق البنفسجية.

وهكذا لا يبدو الايون $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ ملوناً. وفيما يلي الألوان المألوفة لبعض الايونات المائية.

$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	بنفسجي	$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	عديم اللون
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	ازرق	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	بنفسجي
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	وردي فاتح	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	اخضر
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	اخضر فاتح	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	ازرق رمادي
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	وردي	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	احمر
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	اخضر	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	ارجواني شاحب
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	ازرق فاتح		
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	عديم اللون		

تتبدل ألوان المركبات المعقدة بتبدل حالة تأكسد الفلز بما ينسجم وتغير عدد الكترونات d. ونلاحظ هذه التبدلات اللونية في كثير من تفاعلات تأكسد - اختزال. يبين الجدول التالي التبدلات اللونية المعتمدة علي حالة تأكسد الفلز.

ألوان بعض الايونات لحالات التأكسد المختلفة

2+	3+	4+	5+	6+	7+
V^{2+} بنفسجي	V^{3+} اصفر	VO_2^+ ازرق	VO_2^+ اصفر		
Cr^{2+} ازرق	Cr^{3+} اخضر			CrO_4^{2-} اصفر	
Mn^{2+} وردي فاتح	Mn^{3+} احمر		MnO_3^- ازرق	MnO_4^{2-} اخضر	MnO_4^- بنفسجي
Fe^{2+} اخضر فاتح	Fe^{3+} ارجواني				

وسنري عند دراسة السلسلة الطيفوكيميائية فيما بعد، ان استبدال احدي الليجاندات في مركب معقد بليجاند اخري اقوي مجالاً منها يؤدي الي اذهار فاصل الطاقة بين مجموعتي مدارات t_{2g} و e_g . وفي هذه الاحوال ينتقل الضوء الممتص من نهاية المنطقة الطيفية الحمراء نحو نهاية المنطقة الطيفية الزرقاء. وذلك هو سبب اختلاف الوان معقدات فلز معين بحالة تأكسد معينة. والأمثلة الآتية توضح هذه الظاهرة.

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ بنفسجي	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ احمر	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{3+}$ اصفر برتقالي	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ اصفر
Cu^{2+} عديم اللون	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ازرق اصفر	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ازرق غامق	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ عديم اللون

الصفات المغناطيسية :-

تصنف المواد بمثابة بارامغناطيسية او دايامغناطيسية والمواد البارامغناطيسية تتجذب نحو مجال مغناطيسي قوي، اي ان عينة من هذه المادة تأخذ موقعاً موازياً للمجال المغناطيسي. وسبب ذلك هو ان هذه المادة تسمح بنفوذ خطوط القوة المغناطيسية اكثر من الفراغ.

ومعني ذلك ان النفوذية فيها تساوي أكثر من وحدة واحدة. إما المادة الدايامغناطيسية فتبتعد عن المجال المغناطيسي وتتخذ موقعاً بزاوية عمودية علي المجال المغناطيسي. والنفوذية في هذه المادة تساوي اقل من وحدة واحدة.

وتعد بعض المواد مغناطيسية، فالفولاذ والحديد والكوبلت والنيكل والسبائك المغناطيسية هي مواد بارامغناطيسية، لكن درجة المغناطيسية

التي تمتلكها هي أكثر مما للمواد الأخرى. يقال عن هذه المواد أنها فيرومغناطيسية.

وفي المادة الدايمغناطيسية تكون جميع إلكتروناتها مزدوجة بعكس المواد البارامغناطيسية حيث تمتلك الإلكترونات منفردة. وهذه الإلكترونات المنفردة تعمل بمثابة مغناط صغيرة.

وحيث يوجد في مدار واحد إلكترونان يقوم العزم المغناطيسي لأحدهما بإلغاء العزم المغناطيسي للإلكترون الآخر. وبذلك فإن العزم المغناطيسي لأيون معين يعتمد على عدد الإلكترونات المنفردة وهو يساوي $n(n+2)$ حيث n هو عدد الإلكترونات المنفردة.

ويلاحظ لأيون Fe^{3+} أو Mn^{2+} عزم مغناطيسي محسوب من هذه الصيغة مقداره 5.92 بوهر مجناتون، والقيمة التجريبية قريبة من هذا المقدار. تتخذ القيم التجريبية للعزوم المغناطيسية طريقة لتقدير عدد الإلكترونات المنفردة في الأيونات المختلفة وهذه بدورها تساعد كثيراً في معرفة التراكيب الإلكترونية.

الخصائص الحفزية :-

تمتلك الفلزات الانتقالية خصائص حفزية عالية سواء كانت بحالتها الفلزية وخاصة عندما تكون بهيئة مسحوق ناعم أم بحالتها الأيونية. ففي حالتها الفلزية تعد ذات أهمية في عمليات الحفز غير المتجانس **heterogeneous** وفي حالتها الأيونية تستعمل في عمليات الحفز المتجانس **homogeneous** في المحلول.

تتهيء الفلزات الانتقالية في عمليات الحفز غير المتجانس مساحات سطحية فعالة، وفي عمليات الحفز المتجانس تستطيع ايوناتها عبر حالات التأكسد المختلفة المختلفة من تكوين مركبات وسطية فعالة أي غير مستقرة .

فعلي سبيل المثال ، تحفز عملية تحول الاثلين الي الأسيتالدهيد باستعمال احد مركبات البلاتيوم وهو $[PdCl_4]^{2-}$ يشترك هذا المركب في التفاعل وفقاً للمعادلة الآتية :



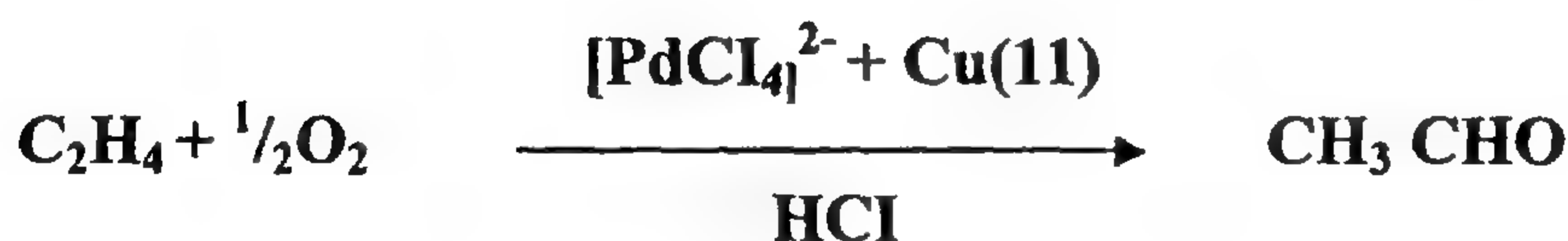
تعاد اكسدة Pd المتكون وارجاعه الي صيغته الاولى بواسطة ايون Cu(II) في محلول حامض HCl المخفف .



اما Cu(I) الناتج فتعاد أكسدته بإمرار الأوكسجين



وإجمالاً تلخص سلسلة التفاعلات بالمعادلة



ونلخص في الجدول التالي بعض مركبات العناصر الانتقالية المستعملة كموامل حفزية للتفاعلات المؤشر إزاءها.

مركبات العناصر الانتقالية كموامل حفزية

ظروف التفاعل	التفاعل المحفز	العامل الحفزي
حفزيات زيملر	$x\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_4)_x$	مركبات التيتانيوم
450°C	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	V_2O_5
400 °C, 200 atm.	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$
300 °C	$2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$	MnO_2
درجة حرارة الغرفة	$2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$	ايثانوات Mn(II)
400 °C, 200 atm.	هايدروكربونات $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow$	CoO
150°C	$\text{C}=\text{C} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$	Ni

تكوين المركبات الخالية :-

ان حجوم ذرات الفلزات الانتقالية وتراكيبها البلورية تحتوي علي فجوات تسمح باستيعاب ذرات صغيرة مثل الهيدروجين والبورون والكربون والنيتروجين مكونة ما يسمى بالمركبات الخالية **interstitial compounds** او المركبات البينية وهذه المركبات تتكون عادة بتسخين الفلز عند درجة حرارة عالية مع الهيدروجين او البورون او الكربون .

وهذه المركبات تحافظ علي التركيب البلوري الاصلي للفلز مع أحداث بعض الانحراف فيه. تتصف هذه المركبات بخصائص فلزية كأمتلة كونها صلبة ولها درجات انصهار عالية وقابليات

توصيل كهربائي عالية ايضاً.ومن امثلة هذه المركبات كما في
الجدول التالي:

TiH					CoH₂	NiH₂
TiB₂	VB	CrB				Ni₂B
TiC	VC	Cr₃C₂	Mn₃C	Fe₃C	Co₃C	Ni₃C
TiN	VN	CrN	Mn₄N	Fe₄N		Ni₃N

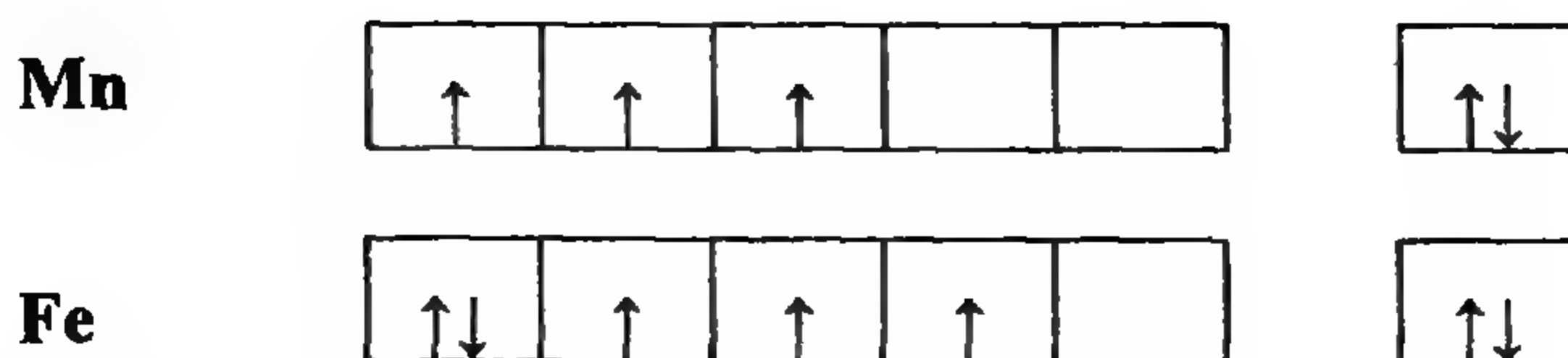
ومن المركبات الخالية ما هو غير نسبي **non-stoichiometric**
فالهيدروجين، علي سبيل المثال، يمكن ان يمتص من قبل بعض الفلزات
الانتقالية بكميات متغيرة ويتكون عن هذا الامتصاص هيدريدات غير
نسبية. ومن امثلة هذه المركبات **TiH_{1.73}** و **VH_{0.65}**.

رموز الحالة للذرات والايونات (Term Symbols) :-

عندما تكون الاغلفة الالكترونية الثانوية **f, d, p** غير تامة الامتلاء في
ذرات متعددة الالكترون، يمكن تحديد حالة تركيب الالكترونات الأكثر
استقراراً استناداً الي قاعدة هوند القاضية باتخاذ الالكترونات مواقع في
المدارات المختلفة تؤمن ابتعاده عن بعضها لجعل التناظر الكهروستاتيكي بينها
في حده الأدنى قدر الإمكان إضافة الي اتخاذها برماً متوازياً عند وجودها في
مدارات ذات طاقة متشابهة.

يبرر اتخاذ البرم المتوازي استناداً الي معالجات الميكانيك الكمي بأنه
يؤدي الي ثبات إضافية بواسطة طاقة التبادل **exchange energy** وبهذا

يمثل توزيع الكترونات d لحالة سكون ذرة Mn ($3d^5 4s^2$) وذرة Fe ($3d^6 4s^2$) بمثابة



في نظام يحتوي علي أكثر من الكترون واحد ،تعتمد طاقة الكترون معين في غلاف ذي عدد كمي رئيسي n علي قيمة l كذلك تحدد العزم الزاوي المداري لذلك الالكترون .

تقدر قيمة العزم الزاوي المداري بواسطة العلاقة $\sqrt{l(l+1)} (h/2\pi)$ وبتعليل مشابه،يفترض ان الطاقة والعزم الزاوي المداري لنظام متعدد الالكترون،بواسطة العدد الكمي المداري الكلي L ،الذي يحصل عليه مباشرة من قيم l للالكترونات المعنية.

وإضافة الي لمقدار الذي يحدد العزم الزاوي المداري،فهذا الاخير يتخذ اتجاهات فضائية تقدر بما يساوي $(2l+1)$ (وهذه هي القيم الممكنة للعدد الكمي m_l). ولهاتين الخاصتين تنشأ ضرورة الجمع الاتجاهي **vectorial summation** لقيم l المعنية.

غير انه، ما دامت قيمة m_l لاي الكترون تشير الي مركب غرفة الزاوي المداري باتجاه الإحداثي Z اي $m_l(h/2\pi)$ فان الجمع الجبري لقيم m_l للالكترونات المعنية،ويعطي محصلة العدد الكمي المغناطيسي الإجمالي m_L ومركبة محصلة العزم الزاوي المداري $M_L(h/2\pi)$ باتجاه الإحداثي Z وتتماماً كما هو الحال في m_l الذي يتخذ القيم.

$$m_l = (2l+1) = 1, (1-1) \dots 0 \dots (1), -1$$

فإن M_L تتخذ القيم

$$M_L = (2L+1)$$

$$=L, (L-1) \dots 0 \dots -(L-1), -L$$

وإذا تمكنا من إيجاد جميع قيم M_L الممكنة لنظام متعدد الإلكترون، فلذلك يدلنا على قيمة L وحالات الطاقة التي تتصف بقيم

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

تسمى على التوالي بحالات

$$S, P, D, F, G, \dots$$

وهذه الحروف الكبيرة تقابل الحروف s, p, d, f, g, \dots المستعملة لتأشير المدارات التي تتخذ القيم $1 = 0, 1, 2, 3, 4$ على التوالي في نظام احادي الإلكترون. تحدد قيمة محصلة العزم الزاوي المداري بالعلاقة :

$$\sqrt{L(L+1)} (h/2\pi)$$

ان عدد كم البرم الكلي S الذي يحدد قيمة محصلة العزم الزاوي البرمي بالعلاقة $\sqrt{S(S+1)} (h/2\pi)$ يناظر L ويحصل عليه بواسطة الجمع الجبري لقيم m للإلكترونات المعنية. من الواضح ان الكترونات واحداً له $s=1/2$ يكون له ايضاً $s=1/2$ و $M_s = +1/2$ أو $M_s = -1/2$ وفي حالة الكترونين لدينا

$$S = 0$$

$$M_s = 0$$

$$S = 1$$

$$M_s = 1, 0, -1$$

وعموماً تتخذ M_s مجموعة القيم $(2S+1)$ لكل قيمة تتخذها S

$$M_s = S, (S-1) \dots 0 \dots -(S-1), -S$$

تعرف العلاقة $(2S+1)$ بتعددية البرم spin multiplicity للحالة المعنية.

يوجد عدد كمي آخر يسمى العدد الكمي الداخلي الكلي J ويسمى أيضاً عدد كم الزعم الزاوي الكلي. يتخذ J القيم المحصورة بين $L-S$ / و $L+S$ / وهذا العدد الكمي يجب ان يكون موجباً او صفراً. وهو بذلك يتخذ القيم $(2S+1)$ في حالة $S < L$ والقيم $(2L+1)$ في حالة $L < S$.

وإذا ما عرفنا قيم $J, L(2S+1)$ لحالة طاقة معينة، نستطيع ان نكتب رمز الحالة بصورة مكتملة. يجري ذلك بكتابة الرمز الذي يشير الي قيمة L ونكتب فوقه الي جهة اليسار بمثابة سابقة عليا قيمة $(2S+1)$ اما قيمة J فتكتب تحته الي جهة اليمين بمثابة لاحقة سفلي.

فعلي سبيل المثال، نكتب للكربون في حالة السكون رمز الحالة 3P_0 يشير هذا الرمز الي المعلومات $S=1, L=1$ أو $(2S+1)=3$ و $(J=0)$. وحيث لا تقتضي الضرورة يمكن إهمال كتابة قيمة J في بعض الحالات.

التركيب الالكتروني لذرة الهيدروجين هو $1S^1$ وهنا لدينا $1=0$ وكذلك $L=0$ ولدينا $S=1/2$ و $(2S+1)=2$ وقيمة J الوحيدة هي $L+S=1/2$ نستنتج من هذه المعلومات ان رمز الحالة هو $^2S_{1/2}$.

وفي ذرة الهيليوم حيث التركيب الالكتروني $1S^2$ لدينا $1=0$ لكل من الإلكترونين ، وبهذا فإن $L=0$ ولهذين الإلكترونين $n=1$ وهكذا فان $S=0$ ($m_{s2} = -1/2, m_{s1} = 1/2$) و $(2S+1)=1$ وقيمة J الوحيدة في هذه الحالة هي $J=0$ رمز الحالة هو 1S_0 .

وهكذا فان أي تركيب الكتروني ns^2 (حيث $L=0, S=0$, $J=0$) نجده لا يسهم بشيء نحو رمز الحالة. وهذا ما نلاحظه في ذرة الهيليوم وجميع الذرات الاخرى للأعداد الذرية المبتدئة من 3 (ذرة الليثيوم).

وعلي ذكر ذرة الليثيوم لدينا الالكترون الذي يسهم برمز الحالة هو $2s^1$ وهنا
 $S = 1/2$, $2S+1=2$, $J = 1/2$, $L=O$ وهذه المعلومات تشير الي رمز الحالة
 $^2S_{1/2}$ لذرة الليثيوم.

نستنتج أيضاً أن رمز حالة ذرة البريليوم $1S^2 2s^2$ هو 1S_0 (وهنا
 $L = O$, $S=O$, لان $J=O$, $m_{s1} = +1/2$, $m_{s2} = -1/2$, $2S+1= 1$). يمكن
 ان نعمم بان اي مدار ممتليء مثل ns^2, np^6, nd^{10} , لا يسهم بشيء نحو رمز
 الحالة لأن $L=O, J=O, S=O$.

مثال :-

ما هو رمز حالة السكون لذرة البورون، التركيب الالكتروني هو
 $1s^2 2s^2 2p^1$. نأخذ في الاعتبار الالكترون $2p^1$ فقط .

الحل :-

وهنا لدينا :

$$L=1 \quad \lambda = 1$$

$$S = 1/2 \quad m_s = 1/2$$

$$2S+1 = 2$$

$$J = | 1+1/2 | \quad \quad | 1-1/2 |$$

$$J = 3/2 , 1/2$$

نلاحظ ان رمزي الحالة الممكنين هنا هما $^2p_{1/2}$, $^2p_{3/2}$

ملاحظة : كل ذرة تركيبها الالكتروني np^1 تعطي نفس هذين الرمزين . وهذا
 ما نراه مثلاً في ذرات Al, Ga, In .

في التركيب الالكتروني nd^1 لدينا المعلومات الآتية ورموز الحالة

التي تشتق منها :

$$1=2, L=2, S=1/2, 2S+1=2, J=5/2, 3/2, {}^2D_{5/2}, {}^2D_{3/2}$$

يلاحظ ان التعددية لهذا التركيب الالكتروني تساوي 2 ،وتوصف الحالة بأنها ثنائية **doublet** التعددية.

ونستطيع بصورة وصفية أن نبرر هذه التعددية بالذات بقولنا ان برم الالكترون يستطيع، في حالات معينة،

وعندما يتحد مع حركة المدار ينجم هذا الاتحاد اما من اتفاق برم الالكترون مع حركة المدار أو أنهما يعملان ضد بعضهما وبسبب هاتين الامكانييتين يقال للرمز **D** بانه ثنائي **doublet**

وفي حالة التركيب الالكتروني nd^2 يمكننا ان نبين

(أولاً): - ان الرمز **G, D, S** تمثل حالات احادية ($2S+1=1, S=0$)

(ثانياً): - ان كلا من الرمز **F, P** يمثل حالة ثلاثية ($2S+1=3, S=1$) **triplet** يمكن ان نتوقع ذلك بالنسبة للرمز 1G وذلك لانه يعني سلوكاً مشابهاً لحركة مداراتهما. ولكي يتجنب هذان الالكترونان مخالفة قاعدة باولي يجب عليها ان يتخذا برماً متعاكساً (التعددية تساوي 1.0 لهذا السبب).

ومن ملاحظة قاعدة هوند الاولى يمكن ان نقول بان الرموز ${}^1G, {}^1S, {}^1D$ تمثل حالات إثارة للتركيب الالكتروني nd^2 ومن بين الرمز ${}^3P, {}^3F$ نختار رمز حالة السكون استناداً إلى قاعدة هوند الثانية التي تفيد بان رمز حالة معينة في مجموعة رموز ذات تعددية قصوي هو الرمز الذي يمثل قيمة **L** الأكبر وهنا يعد الرمز 3F هو رمز حالة السكون لنظام nd^2 .

وبالنسبة للتركييب الالكترونية الأخرى نستعين بطرق مبسطة لاستنباط رموزها للتركيب الالكتروني nd^5 في حالة السكون $L=0$ ورمز

الحالة هو 6S وهكذا فان جميع التراكيب الالكترونية d^{s+n} في حالة السكون ستتخذ نفس قيمة L (اي $L=0$) التي تتخذها التراكيب الالكترونية d^n .

ومن هذه العلاقة نجد ان رمز O هو 5D (نفس رمز d^1) ورمز d^7 هو 4F (نفس رمز d^2) يلاحظ ايضاً سلوك متشابه بين التراكيب الالكترونية d^{10-n} والتراكيب الالكترونية d^n رمز حالة التركيبين الالكترونيين d^1, d^9 هو 2D ورمز حالة التركيبين الالكترونيين d^2, d^8 هو 3F ، ورمز حالة التركيبين الالكترونيين d^3, d^7 هو 4F وهكذا .

نختتم هذا الجزء بإعادة قواعد هوند فيما يخص اختيار رمز الحالة المناسب.

وهذه القواعد هي :

(أولاً): الحالة ذات التعددية القصوي (وكذلك قيمة S الكبرى) هي أكثر الحالات استقراراً.

(ثانياً): إذا اتخذت حالتان أو أكثر نفس قيمة S (تتشابه هذه الحالات في تعدديتها) فالحالة الأكثر استقراراً تتصف بقيمة L الأكبر.

(ثالثاً): لجميع الحالات ذات قيم L, S المتشابهة يعد الفصل ذو القيمة J الأصغر هو الأكثر استقراراً شرط أن يكون الغلاف أكثر من نصف مشبع. وفي حالة الغلاف النصف المشبع تتخذ S اعلي قيمة ممكنة، ويتخذ L قيمة الصفر، وهنا $J = S$.

ونقدم في الجدول التالي رموز حالة السكون لبعض ايونات الفلزات الانتقالية. وبالإمكان التأكد من مطابقة قواعد هوند المذكورة أعلاه مع الرموز الواردة في هذا الجدول .

رموز حالة السكون

التركيب الالكتروني	الايون	رمز الحالة
d^1	Ti^{3+}	$^2D_{3/2}$
d^2	V^{3+}	3F_2
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}	$^4F_{3/2}$
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	5D_0
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	$^6S_{5/2}$
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+}	5D_4
d^7	Co^{2+}	$^4F_{9/2}$
d^8	Ni^{2+}	3F_4
d^9	Cu^{2+}	$^2D_{5/2}$

" الأسئلة "

- 1- إن تأثير الكلور على عناصر W, Mo, Cr يعطي الكلوريدات $Cl_6, CrCl_3, MoCl_5$. فسر ذلك .
- 2- يعد ايون Cu^{2+} في المحلول أكثر ثبات من ايون Ag^{2+} . لكن ايون Ag^{+} في المحلول المائي أكثر ثبات من ايون Cu^{+} . فسر ذلك.
- 3- هل أن العامل المختزل الأقوى $V(II)$ أم $Cr(II)$ ولماذا ؟
- 4- هل أن العامل المؤكسد الأقوى $Cr(VI)$ أم $Mn(VII)$ ؟
- 5- يعد ايون Mn^{2+} عاملاً مؤكسداً أضعف من Cr^{2+} و Fe^{2+} . ولماذا ؟
- 6- لماذا لا تكون عناصر السلسلة الانتقالية الأولى مركبات مماثلة للمركبات إلا من السلسلتين الثانية والثالثة ؟



- 7- استعن بقواعد هوند لاستخراج رموز حالة السكون لذرات Ni, Cr, Ti
- 8- انسب الرموز $^1G, ^1D, ^3P, ^3F$ لتركيب الكتروني معين .
- 9- استخراج رمز حالة السكون لكل من Cu^{+}, Mn^{3+}, V^{5+} .

الباب الثاني

العناصر الانتقالية الداخلية

الباب الثاني

العناصر الانتقالية الداخلية

أولاً : اللانثانات :

مقدمة :-

العناصر الانتقالية الداخلية تشكل ما يسمى بالركن f من الجدول الدوري وهي عناصر تمتليء أغلفة $(n-1)d$ و $(n-2)f$ فيها جزئياً . يمكن كتابة غلاف التكافؤ لهذه العناصر بمثابة $ns^2 (n-1)d^{0..14} (n-2)f^{0..14}$. فبينما لاحظنا في العناصر الانتقالية ان الإلكترونات تدخل مدارات $(n-1)d$ الداخلية بعد امتلاء مدار ns .

نلاحظ ان الإلكترونات الإضافية (في العناصر الانتقالية الداخلية) تدخل مدارات $(n-2)f$ الداخلية . ولهذا السبب يطلق عليها اسم عناصر الركن f في الجدول الدوري .

وتشكل هذه العناصر سلسلتين ، في أحدهما تدخل الإلكترونات الإضافية في مدارات $4f$. ويطلق علي عناصر هذه السلسلة باللانثانات Lanthanides وغلاف تكافؤ هذه العناصر هو $6s^2 5d^{0..14} 4f^{0..14}$ تشكل هذه العناصر الدورة السادسة من دورات الجدول الدوري .

وفي عناصر السلسلة الأخرى تدخل الإلكترونات الإضافية مدارات $5f$. ويطلق علي عناصر هذه السلسلة بالاكتنيدات actinides إما غلاف تكافؤ هذه العناصر فهو $7s^2 6d^{0..14} 5f^{0..14}$

0.1 تشكل اللانثانات عناصر السلسلة الانتقالية الداخلية الأولى وتشكل الاكتانات السلسلة الانتقالية الداخلية الثانية، أو الدورة السابعة من دورات الجدول الدوري .

ان عناصر سلسلتي اللانثانات والاكثانات توضع في مكان منفصل عن جسم الجدول الدوري لأسباب يقتضيها الحفاظ علي سريان القانون الدوري ومن المعلوم ان الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعنصر معين تخضع كثيراً لعدد الالكترونات وترتيبها في غلاف التكافؤ وليس للعدد الكلي للالكترونات في ذلك العنصر .

وفي العناصر الانتقالية الداخلية حيث إدخال الالكترونات في مدارات 4f او 5f لا يؤثر علي التركيب الالكتروني للغلاف الخارجي ينتوقع حصول تشابه في السلوك الكيميائي بين عناصر اللانثانات وكذلك بين عناصر الاكتانات .

وهذا الاستنتاج يقودنا للقول بعدم وجود دورية في السلوك الكيميائي بين عناصر اللانثانات وكذلك بين عناصر الاكتانات كالدورية التي تلاحظ في عناصر بقية دورات الجدول الدوري . وهذا هو مبرر وضعها في مكان منفصل عن جسم الجدول الدوري.

تتكون سلسلة اللانثانات من أربعة عشر عنصراً تبدأ بعنصر السيريوم Ce_{58} وتنتهي بعنصر Lu_{71} . وكما ذكرنا فيما سبق أنه يضاف إلي عناصر هذه السلسلة عنصراً La_{57} ، $(5d^1 6s^2)$ و Y_{39} (يتريوم $4d^1 5s^2$) بالرغم من خلو مدارات 4f فيها من الالكترونات . كما يضاف الي عناصر اللانثانات أيضاً عنصر Sc_{21} (سكانديوم $3d^1 4s^2$) .

ويمكننا تفسير هذه الإضافة وهو أن هذه العناصر الثلاثة توجد في الطبيعة متحدة مع خامات اللانثانات الأثقل منها. كما أن لها مع اللانثانات خصائص كيميائية متشابهة. فعلى سبيل المثال أن نصف قطر أيون Y^{3+} (0.93 \AA) يساوي تقريباً نصف قطر أيون Er^{3+} (0.96 \AA) كما أن أيون Y^{3+} في مركباته يشبه مركبات أيوني Tb^{3+} و Dy^{3+} .

ونبين أن لهذه العناصر خصائص مميزة لعناصر انتقالية. فجميع هذه العناصر فلزية، وأغلب أيوناتها ذو صفات بارامغناطيسية، وكثير من هذه الأيونات ملونة، وبعض هذه العناصر يبدي حالات تأكسد متغيرة.

وهذه العناصر إذا ما قورنت ببعضها نجد أن لها تقريباً عدداً متساوياً من الإلكترونات الجاهزة للاشتراك في التفاعلات الكيميائية وتكوين الروابط. إذ أن كل ذرة من ذرات هذه العناصر تمتلك بمثابة الكترونات تكافؤ الكترونيين في مدار 6s والكتروناً ثالثاً ضعيف الارتباط نسبياً أما في أحد مدارات 5d أو أحد مدارات 4f (مدارات 5d و 4f تكون ذات طاقة متقاربة وخاصة في اللانثانات ذات العدد الذري القليل).

ومع ذلك يجب التأكيد بأن اللانثانات تختلف بعدد من المظاهر المهمة عن العناصر الانتقالية ذات أغلفة d الممتلئة جزئياً وذلك لأن مدارات 4f تقع في عمق بعيد نحو النواة وأن الإلكترونات في هذه المدارات أقل توفراً للاشتراك في التفاعل الكيميائي.

وعند دراسة التركيب الإلكتروني لأغلفة التكافؤ المتوقع والملاحظ نستخلص الملاحظات الآتية :-

1- يمثل التركيب الإلكتروني العام لهذه العناصر بمثابة $f^{0...14}, 5s^2 p^6 d^{0.1}, 6s^2 2, 8, 18, 4s^2 p^6 d^{10}$ ويمثل التركيب

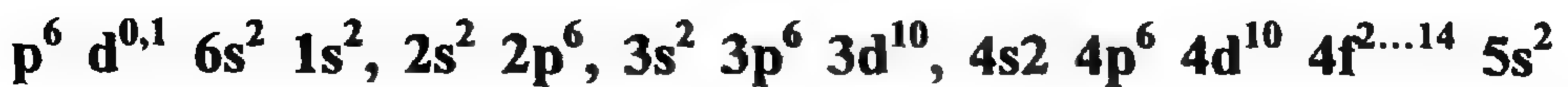
الالكتروني لأغلفة التكافؤ بمثابة $6s^2 5d^{0\text{or}1} 4f^{0\text{---}14}$ وهو تركيب يشير الي دخول الالكترونات الإضافية في مدارات $4f$ الداخلية دون ان يؤثر ذلك علي موقف الإلكترونين في مدار $6s$.

2- ان طاقة مدارات $4f, 5d$ متقاربة بحيث يستطيع الالكترون المضاف في بعض الأوقات ان يدخل أيضاً من هذه المدارات. فعلي سبيل المثال يتخذ Ce_{58} للتركيبين الالكترونيين $4f^2 5d^0 6s^2$ أو $4f^1 5d^1 6s^2$. ويتخذ Tb_{65} التركيبين الالكترونيين $4f^9 5d^0 6s^2$ أو $4f^8 5d^1 6s^2$.

3- التركيب الالكتروني $4f^0 5d^1 6s^2$ لعنصر La_{57} يوحي بدخول الالكترونات الإضافية في جميع الغازات التي تليه في مدارات $5d$. لكن الواقع (باستثناء Gd_{64} و Lu_{71}) هو ان هذه الالكترونات الإضافية تدخل في مدارات $4f$. يستثني Gd_{64} ($4f^7 5d^1 6s^2$) بسبب ثبات غلاف $4f^7$ نصف المشبع . ويستثني ($4f^{14} 5d^1 6s^2$) بسبب ثبات غلاف $4f^{14}$ المكتمل .

الانكماش اللانثيدي :-

إن أنصاف الأقطار الذرية لعناصر اللانثانات وكذلك أنصاف أقطار ايوناتها M^{+3} تتناقص باطراد وعلي نحو ثابت تقريباً، ابتداءً من Ce_{58} الي Lu_{71} . ويسمي هذا التناقص المطرد بالانكماش اللانثيدي ان التركيب الالكتروني العام لهذه العناصر وهو :



ويلاحظ من هذا التركيب الإلكتروني ان الإلكترون المفضل differentiating electron يدخل مدارات 4f الداخلية دون ان يؤثر علي موقف الإلكترونين في مدار 6s الخارجي .

ومن الواضح عبر سلسلة هذه العناصر ان العدد الذري او شحنة النواة تزداد بمقدار وحدة واحدة بعد إضافة كل إلكترون وتأثير هذا الازدياد في شحنة النواة هو انه يعمل علي اختزال حجم الذرات او الايونات غير اننا من الناحية الأخرى نلاحظ ان تأثير دخول الإلكترونات المفضلة في مدارات 4f الداخلية يجب ان يعمل على زيادة حجم الذرات أو الايونات .

وبما ان مدارات 4f بعيدة جداً عن الغلاف الخارجي $6s^2$ للذرات والغلاف $5s^2 5p^6$ لايونات M^{3+} ، فان تأثير إدخال الإلكترونات في مدارات 4f لا يستطيع أن يوازي التأثير المعاكس الناجم عن ازدياد شحنة النواة .

كما إن الإلكترونات في الغلاف الخارجي تقع تحت التأثير المتزايد لشحنة النواة دون ان تحصل زيادة مماثلة في الحجب الذي توفره الكترونات 4f للإلكترونات الخارجية . وهكذا يلاحظ النقصان المطرد في أنصاف أقطار هذه العناصر وأيوناتها عبر سلسلة اللانثانات .

وتأكيداً للاستنتاج الذي وصلنا إليه سابقاً ، فلقد لوحظ أن شحنة النواة المؤثرة لايون M^{3+} تتغير عكسياً مع نصف قطر الايون أي :

$$Z^*_{M^{3+}} \propto 1/r_{m^{3+}}$$

وهذه العلاقة سارية المفعول علي جميع ايونات سلسلة اللانثانات .

العناصر :-

اللائثانات ليست نادرة الوجود كما يستدل من تسميتها بالترابييات النادرة غير ان الخامات المحتوية عليها توجد في أماكن قليلة نسبياً . كما أن كل خام من خاماتها يحتوي علي عدد من هذه العناصر بمحتوي كبير لبعض منها وبمحتوي ضئيل للبعض الآخر . وهذه الخامات لا تحتوي علي فلز pm ذي النشاط الإشعاعي، وهو احد نواتج إنشطار اليورانيوم -235 .

وتقع خامات هذه العناصر في صنفين رئيسيين وهما :

1- ترابييات مجموعة السيريوم وهي تحتوي بالدرجة الرئيسة علي العناصر الخفية (Eu → Gd) .

2- ترابيبييات مجموعة البيريوم وتحتوي بالدرجة الرئيسة علي العناصر الثقيلة (Lu → Gd) .

وبجانب هذه الخامات توجد خامات أخرى تحتوي علي كميات قليلة من هذه العناصر . ومن هذه الخامات فوسفات وزينخات ومولبيدات وعناصر Ca و Sr و Pb Fe .

وان طرق استخلاص وفصل هذه العناصر معقدة جداً ونكتفي في هذا الباب ان نقدم وصفاً موجزاً فقط . يتضمن استخلاص هذه العناصر الخطوات الآتية

1- تركيز الخام .

2- معاملته كيميائياً .

3- فصل كل عنصر علي انفراد .

ووجد أن طرق الفصل المتبعة كثيرة جداً ومنها ما هو تقليدي وما هو حديث. حيث تفصل هذه العناصر عادة بحالة التأكسد $3+$. ومن طرق الفصل المتبعة هي البلورة التجزيئية والترسيب التجزيئي والتجزؤ الحراري. وتشمل طرق الفصل الحديثة الاستخلاص بالمذيبات والتبادل الأيوني وتقنيات الكروماتوجرافي.

ونجد أن هذه العناصر ذات فعالية كيميائية شديدة فالعناصر الخفيفة منها ما يفقد بريقه بسرعة في الهواء الرطب. وهي تشتعل في الهواء ما بين درجة حرارة 200 إلى 400 مئوية معطية الأوكسيدات M_2O_3 .

والعناصر الخفيفة منها تتحد مباشرة مع الهيدروجين مكونة هيدريدات خلالية صيغتها التقريبية MH_3 . وهي تلتفظ الهيدروجين الممتص عند تسخينها في الفراغ بدرجة حرارة تزيد عن 1000 درجة مئوية. وعند درجات الحرارة العالية تتحد اللانثانات مباشرة مع الكربون والسيليكون والنيتروجين والفسفور والكبريت والزرنيخ والهالوجينات والبورون.

ومركباتها مع الكربون والبورون والهيدروجين خلالية (مركبات غير نسبية). أما مركباتها مع لاعناصر الطوائف V و VI و VII فتخضع لقوانين الاتحاد الكيميائي والتكافؤ. وهذه العناصر تتفاعل مع الماء محررة الهيدروجين.

الخصائص المغناطيسية :-

ان جميع ايونات M^{3+} لسلسلة اللانثانات باستثناء La^{3+} ($4f^0 5d^0 6s^0$) و Lu^{3+} ($4f^{14} 5d^0 6s^0$) تعد ذات صفات بارامغناطيسية يسهم في هذه البارامغناطيسية كل من حركة برم الالكترون وحركة مداره.

ولقد لاحظنا عند شرح الخصائص المغناطيسية للعناصر الانتقالية فيما سبق أن عزومها المغناطيسية تتقرر بدرجة رئيسية بعدد الإلكترونات المنفردة في مدارات d وما دامت هذه الإلكترونات تشترك في التفاعلات الكيميائية وتكوين الروابط مع الليجاندات المختلفة. فإن البارامغناطيسية التي تعزي الي حركة المدار تخمد بواسطة الليجاندات المترابطة وهكذا تعزي بارامغناطيسيتها الملحوظة بدرجة رئيسية الي حركة برم الإلكترونات المنفردة .

ان الكترونات 4f في اللانثانات تحتل موقعا في الايون وهي محجوبة بصورة جيدة عن تأثير الإخماد الذي تسببه الليجاندات وبهذا فلغرض تقرير عزومها المغناطيسية يجب ان تؤخذ حركة مداراتها بنظر الاعتبار جنباً الي جنب مع حركة برم الإلكترونات. وبعبارة أخرى، يجب ان يؤخذ أزواج برم - مدار Coupling Ls بنظر الاعتبار .

وهذا يعني ان العزم المغناطيسي الفعال لايونات اللانثانات بقدر دلالة S (عزم البرم الزاوي) و L (العزم الزاوي للمدار و J (العزم الزاوي الكلي) العلاقة لآتية تعبر عن العزم المغناطيسي الفعال

$$\mu_{\text{eff}} = \mu = g \sqrt{J(J+1)BM} \quad \text{لايونات } M^{3+}$$

حيث g هو معامل انقسام لانده Lande Splitting factor ويعبر عنه بدلالة S و L و J كما يلي

$$g = 1 + J(J+1) + S(S+1) - L(L+1) / 2J(J+1)$$

ونجد في الجدول التالي العزوم المغناطيسية الفعالة (محسوبة من المعادلة) لايونات M^{3+} ولأغراض المقارنة نبين في هذا الجدول أيضاً العزوم

المغناطيسية التجريبية وكذلك العزوم المغناطيسية المحسوبة باعتبار حركة
برم الإلكترون فقط وذلك من المعادلة

$$\mu_{\text{eff}} = \mu = \sqrt{4s(S+1)}$$

قيم العزوم المغناطيسية لايونات M^{3+}

الأيون	الالكترونات 4f	الالكترونات المفردة	S	L	J	g	μ_s	μ	μ_{exp}
La^{3+}	0	0	0	0	0	-	0.0	0.00	داليا مغناطيسي
Ce^{3+}	1	1	1/2	3	5/2	6/7	1.7	2.54	2-5
Pr^{3+}	2	2	1	5	4	4/5	2.8	3.58	3.55
Na^{3+}	3	3	2/3	6	9/2	8/11	3.9	3.62	3.59
Pm^{3+}	4	4	2	6	4	3/5	4.9	2.70	-
Sm^{3+}	5	5	5/2	5	5/2	2/7	5.9	0.84	1.47
Eu^{3+}	6	6	3	3	0	-	6.9	0.00	3.38
Gd^{3+}	7	7	7/2	0	7/2	2	7.94	7.94	8.03
Tb^{3+}	8	8	3	3	6	3/2	6.9	9.70	9.30
Dy^{3+}	9	9	5/2	5	15/2	4/3	5.9	10.60	10.55
Ho^{3+}	10	10	2	6	8	5/4	4.9	10.60	10.40
Er^{3+}	11	11	3/2	6	15/2	6/5	3.9	9.60	9.50
Tm^{3+}	12	12	1	5	6	7/6	2.9	7.60	7.35
Yb^{3+}	13	13	1/2	3	7/2	8/7	1.7	4.50	4.50
Lu^{3+}	14	14	0	0	0	-	0.0	0.0	داليا مغناطيسي

حالات التأكسد :-

لا تبدي عناصر اللانثانات للتعدد في حالات التأكسد الذي لاحظناه في العناصر الانتقالية فيما سبق ومهما يكن التركيب الإلكتروني لهذه العناصر في حالة السكون فجميعها تعطي حالة التأكسد $3+$. تعد حالة التأكسد هذه من أكثر حالات التأكسد استقراراً لهذه العناصر .

تبدي هذه العناصر في حالة التأكسد $3+$ خصائص كيميائية متشابهة. إن سبب ثبات حالة التأكسد $3+$ لا يتضح من مجرد النظر الي التركيب الإلكتروني لأغلفة تكافؤ هذه العناصر. وباستثناء عناصر Sm و Eu و Yb التي تبلغ أيضاً حالة التأكسد $2+$ ، وعناصر Ce و Pr و Tb التي تبلغ أيضاً حالة التأكسد $4+$ ، لا يعطي أي عنصر آخر في هذه السلسلة غير حالة التأكسد $3+$ يتم بلوغ حالة التأكسد $4+$ في عناصر Ce و Pr و Tb وذلك بفقدان الكترون واحد من مدارات 4f إضافة الي فقدان الكترون مدارات 5d والكتروني 6s .

وبإمكاننا ان نجري مقارنة بين حالات التأكسد المذكورة أعلاه وذلك في المحلول المائي استناداً الي قيم جهود التأكسد لأنصاف التفاعلات الآتية المقيسة بوحدة فولت بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي .



ويبين الجدول التالي قيم جهود التأكسد في محلول مولياري واحد لحامض البركلوريك وبدرجة حرارة 25 مئوية .

قيم جهود التأكسد

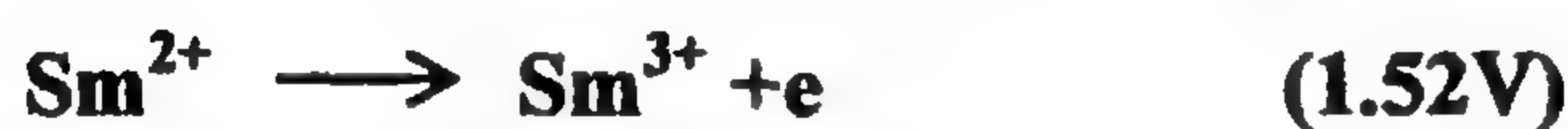
الفلز	$M \rightarrow M^{3+} + 3e$	M^{3+}	$M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e$	$M^{3+} \rightarrow M^{4+} + e$
La	2.52	$4f^0$		
Ce	2.48	$4f^1$		
Pr	2.46	$4f^2$		-1.74
Nd	2.43	$4f^3$		-2.86
Pm	2.42	$4f^4$		
Sm	2.41	$4f^5$	1.55	
Eu	2.40	$4f^6$	0.43	
Gd	2.397	$4f^7$		
Tb	2.391	$4f^8$		
Dy	2.35	$4f^9$		
Ho	2.32	$4f^{10}$	0.57	
Er	2.30	$4f^{11}$		
Tm	2.28	$4f^{12}$		
Yb	2.27	$4f^{13}$	1.15	
Lu	2.25	$4f^{14}$		

وتشير قيم جهود التأكسد الموجبة للتحويل $M \rightarrow M^{3+} + 3e$ إلى أن عناصر اللانثانات تعد من العوامل المختزلة القوية جداً بحيث أنها تتحول إلى حالة التأكسد +3 بسرعة فائقة. وإن التناقص التدريجي الضئيل لقيم جهود التأكسد يشير إلى نقصان ضئيل في الفعالية الكيميائية نحو هذا التحويل.

وتشير قيم جهود التأكسد أيضاً إلى الثبات الإضافية التي تصاحب مدارات 4f عندما تكون شاغرة كلياً أو نصف ممتلئة أو ممتلئة كلياً. كما أن أيون Ce^{2+} ($4f^0$) على سبيل المثال، أسهل تكويناً من أيون Pr^{4+} ($4f^0$). وان أيون Ce^{4+} أيضاً لبطاً اختزالاً إلى حالة التأكسد $3+$ من أيون Pr^{4+} يلاحظ أيضاً أن أيوني Yb ($4f^{14}$) و Eu^{2+} ($4f^7$) يعدان من اضعف العوامل المختزلة لحالة التأكسد $2+$.

1- حالة التأكسد $2+$:-

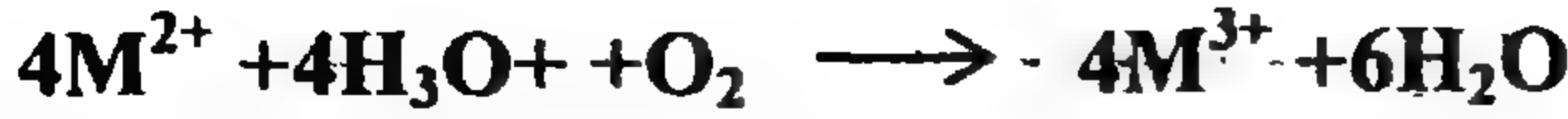
نجد أنه في حالة تأكسد غير شائعة بين عناصر اللانثانات تحدث هذه الحالة التأكسدية بفقدان الكتروني مدار 6s والعناصر التي تغطي في هذه الحالة التأكسدية هي اما مستقرة في المحلول او معروفة فقط في الحالة الصلبة ان عناصر Sm و Eu و Yb في المحلول تعطي حالة التأكسد $2+$ وهذه العناصر الثلاثة بحالة للتأكسد هذه تعد عوامل مختزلة قوية



وكما تشير قيم جهود التأكسد المذكورة أعلاه ،تقع القابلية الاختزالية لهذه الايونات حسب التسلسل $Sm^{2+} > Yb^{2+} > Eu^{2+}$ وبعبارة أخرى أن أيوني Yb^{2+} , Sm^{2+} تسهل أكسدتهم في المحلول الحامضي إلى حالة التأكسد $3+$



لكن هذه الايونات الثلاثة تتأكسد بوجود الأوكسجين



والأيونات المعروفة في الحالة الصلبة هما أيوني Tm^{2+} ، Nd^{2+} ومركباتهما المعروفة هو ثنائي هاليدات .

ونري أن أيونات هذه العناصر بحالة التأكسد $2+$ تحتوي علي إلكترونات منفردة في مدارات $4f$ ومركباتها ملونة وذات صفات بارامغناطيسية. غير أن أيون Yb^{2+} في مركب $YbCl_2$ يعد ذات صفات ديامغناطيسية لأنه يبلغ التركيب الإلكتروني $4f^{14}$ عن طريق نقل الكترون $5d$ الي مدارات $4f$.

وتحضير ثنائي هاليدات عناصر Sm و Eu و Yb من ثلاثي هاليدات اما بواسطة التجزؤ الحراري أو بواسطة اختزالها بواسطة اختزالها بواسطة الهيدروجين أو الألمنيوم أو الأمونيا . إن اغلب هذه الهاليدات يتجزأ عن درجات حرارية عالية .فعلي سبيل المثال .



ومن أكثر هذه الهاليدات استقراراً نحو التجزؤ هو المركب $EuCl_2$.

حالة التأكسد $3+$:-

وهذه هي حالة التأكسد العامة لجميع عناصر اللانثانات. وهي حالة تأكسد تتسم بصفات قاعدية . تتناقص الصفات القاعدية بازدياد العدد الذري للعناصر وبشكل ينسجم مع التناقص المطرد لنصف القطر الأيوني عبر هذه السلسلة وعلي العموم تحصل حالة التأكسد هذه بفقدان الكترون مدار $6s$ والكترون المدارات $5d$.

وتكون أيونات M^{3+} أملاحاً بسيطة مع أغلب الأيونات وهذه الأملاح مستقرة في المحلول وكذلك في الحالة الصلبة . الأملاح الناتجة مع أيونات OH^- و CO_3^{2-} و SO_4^{2-} و NO_3^- و $C_2O_4^{2-}$ تتجزأ بالتسخين الشديد معطية أولاً أملاحاً قاعدية ثم لوكسيدات.

لما الأملاح المائية المحتوية على أيونات مثل F^- و Cl^- و Br^- و PO_4^{3-} فتحل مائياً عند التسخين معطية الأوكسيدات في آخر الأمر تتصف أملاحها مع أيونات Cl^- و Br^- و I^- و NO_3^- و CH_3COO^- بقابلية نوبانها في الماء ، غير أن أملاحها مع أيونات مثل F^- و OH^- و O^{2-} و CO_3^{2-} و PO_4^{3-} و $C_2O_4^{2-}$ غير قابلة للنوبان في الماء .

وتحضر أوكسيدات M_2O_3 من تسخين الفلز مع الأوكسجين أو بواسطة التجزؤ الحراري لأحد مركبات $M(OH)_3$ و $M_2(CO_3)_3$ و $M(NO_3)_3$ جميع هذه الأوكسيدات غير قابل للنوبان في الماء وهي تمتص الماء وثاني أوكسيد الكربون الهواء مكونة الهيدروكسيدات والكربونات علي التوالي .

وتحضر الهيدروكسيدات $M(OH)_3$ بمثابة رواسب جيلاتينية بإضافة الامونيا او محلول مادة قلوية الي احد املاح M^{3+} الذائبة. وتتصف هذه الهيدروكسيدات بأنها ذات صفات قاعدية ، وهي ليست أمفوتيرية تمتص ثاني أوكسيد الكربون متحولة إلي الكربونات تتناقص قاعدية الهيدروكسيدات بازدياد العدد الذري للفلز .

وقد حضرت لهذه العناصر أملاح الأحماض الأوكسجينية مثل أملاح الكبريتات والنترات والبركلورات . وهذه الأملاح عموماً قابلة للنوبان في الماء وتتبلور منه بهياة أملاح مائية . وتحضر هذه الأملاح من إذابة

الأوكسيدات أو الهيدروكسيدات أو الكربونات في الحامض المناسب. كما
تحضر فلوريدات هذه العناصر من اضافة حامض الهيدروكلوريك. اي محلول
احد الأملاح الذائبة .

وتحضر كلوريداتها بواسطة الاتحاد المباشر أو من تسخين
الأوكسيدات مع كلوريد كربونيل COCl_2 او كلوريد الامونيوم



وتحضر بروميدات هذه العناصر وايوديدات بطرق تشبه
طرق تحضير الكلوريدات .

ولهذه العناصر ميل كبير لتكوين ملح مزدوج من ملح
النترات المزدوجة $2\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{M}^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ حيث M^{II} تمثل
احد عناصر Mg و Zn و Ni و Mn مع EDTA مثل $[\text{M}(\text{EDTA})]$ و
 $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ وأملاح الكبريتات المزدوجة مع العناصر
القلوية مثل $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ وأملاح الكربونات المزدوجة
مثل $\text{M}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

ولهذه الأملاح المزدوجة أهمية كبيرة في طرق فصل اللانثانات.
فعلي سبيل المثال ان أملاح الكبريتات المزدوجة لعناصر $\text{La} - \text{EU}$ قليلة
الذوبان جداً في محلول Na_2SO_4 بينما أملاح عناصر $\text{Gd} - \text{LU}$ جيدة
الذوبان في محلول Na_2SO_4 .

وباستعمال هذه الاملاح المزدوجة يمكن فصل اللانثانات في
مجموعتين، الاولى مجموعة السيريوم وهي تضم العناصر $\text{La} - \text{EU}$

ومجموعة تيريوم التي تضم العناصر Gd - LU. ويمكن استعمال تفاعلات التأكسد-الاختزال في عمليات فصل اللانثانات .

ونجد ان فلزاً واحداً فقط وهو السيريوم يمكن تحويله الى حالة التأكسد $4+$ وان عناصر Sm و Eu و Yb فقط يمكن اختزالها الى حالة التأكسد $2+$ ولعناصر اللانثانات عموماً ميل معتدل لتكوين المعقدات ويزداد هذا الميل بازدياد العدد الذري للفلز. ويمكن ان يرجع هذا الميل المعتدل الي عاملين أولهما هو أن مدارات $4f$ محجوبة بصورة جيدة عن المحيط الخارجي ولا تتوفر إلكتروناتها بسهولة لأغراض الترابط .

والعامل الثاني هو أن أنصاف أقطار هذه الايونات كبيرة نسبياً (مقارنة بأنصاف أقطار ايونات العناصر الانتقالية) ولا تساعد علي نشوء ترابط كهروستاتيكي قوي .

وبرغم هذين العاملين يعرف لهذه العناصر عدد كبير من المعقدات واغلب المعقدات هي من ناتج المدار الخارجي (اشترك مدارات $5d$ و $6s$ و $6p$ في تكوين الروابط) تزداد ثبات هذه المعقدات نحو التحلل بازدياد العدد الذري او بنقصان نصف القطر الأيوني .

كما ان هذه الايونات في المحلول تتحد مع عدد من الايونات. وبهذه الطريقة تكون معقدات مثل معقدات الهاليد MX^{2+} ومعقدات الكبريتات مثل $CeSO_3^+$ ومعقدات الاوكزالات مثل $CeC_2O_4^+$ وهذه المعقدات يصعب جداً فصلها من المحلول .

وإضافة الي المعقدات المذكورة أعلاه تكون هذه العناصر معقدات مع بعض الليجاندات العضوية وهذه معقدات ذات ثبات تكفي لفصلها من المحلول. وهي معقدات كيليتية وغير كيليتية.

المعقدات الكيليتية معروفة أكثر من المعقدات غير الكيليتية يشمل النوع الاول معقداتها مع بيتاداي كيتونات $[M(B-diketone)_3]H_2O$ ومع 8- هيدروكسي كوينولين (oxine) $[M(oxine)_3]$ ويشمل النوع الثاني معقدات امينية مثل $MX_3.YRNH_2.MCl_3.XNH_3$ وهي معقدات اشبه بالمركبات الجزيئية .

وبما ان اللانثانات ذات كهروموجبية عالية ،فلها ميل ضعيف ،ان لم يكن معدوماً،لتكوين معقدات مع الليجاندات ذات الترابط II . ومع ذلك فهي تكون معقدات قليلة مع 10,1 فينانترولين ومع بابيريديل .

كما تم أيضاً معرفة بعض معقداتها مع سايكلوبنت داين وصيغة هذه المعقدات هي $(C_5H_5)M$. وهذه المعقدات أيونية ولها عزوم مغناطيسية تماثل العزوم المغناطيسية لايوناتها M^{3+} .

حالة التأكسد +4 :-

تتكون حالة التأكسد +4 من قبل عناصر Ce و Pr و Tb فقط وهذه الحالة لعنصر Ce معروفة في الحالة الصلبة وفي المحلول. أما للعنصرين الآخرين فهي معروفة في الحالة الصلبة فقط. يعد أوكسيد CeO_2 أفضل ما يعرف من مركبات السيريوم .

ويتم الحصول علي هذا الأوكسيد بمثابة مسحوق ابيض من حرق هيدروكسيد السيريوم $Ce(OH)_3$ أو احد أملاحه الأوكسجينية (مثل النترات أو الكربونات أو الاوكزالات) في الهواء لا يتفاعل هذا الأوكسيد مع حامض الهيدروكلوريك أو مع حامض النايتريك أو هيدروكسيدات العناصر القلوية .

وهذا الأوكسيد يذاب في الأحماض بوجود عامل مختزل مثل H_2O_2 أو أيون Sn^{2+} حيث يتحول الي حالة التأكسد $3+$ في حامض النايتريك وبوجود عامل مؤكسد قوي مثل بيروكسي ثنائي كبريتات .

ويؤدي تفاعل Ce^{4+} في محلوله مع الامونيا أو هيدروكسيد فلز قوي إلى تكوين الأوكسيد المائي $CeO_2 \cdot xH_2O$. وهذا الأوكسيد أسهل ذوباناً في الأحماض من الأوكسيد اللامائي .

ويكون السيريوم بحالة التأكسد $4+$ املاحاً مزدوجة . وفي بعض هذه الأملاح يوجد السيريوم بهيأة معقد انيوني . واشهر هذه الأملاح الملح المزدوج $2NH_4NO_3 \cdot Ce(NO_3)_4$ الذي يتخذ الصيغة $[Ce(NO_3)_6](NH_4)_2$ التي تظهر السيريوم بهيأة معقد انيوني . وبوصف أيون Ce^{4+} في المحلول بأنه عامل مؤكسد قوي جداً .

$$Ce^{4+} + e \longrightarrow Ce^{3+}$$

ويعتبر جهد اختزاله علي نوع المحلول الحامضي الذي يوجد فيه السيريوم، فهو يساوي 1.44 فولتاً في محلول H_2SO_4 ذي التركيز 1 مولاري . ويساوي 1.70 فولتاً في محلول حامض البركلوريك ذي التركيز 2 مولاري . وسبب هذا الاختلاف هو ان أيون Ce^{4+} لا يوجد بهيأة بسيطة في المحلول المائي . وقد يكون ايونات معقدة مع بعض الايونات مثل NO_3^- و Cl^- .

وحالة التأكسد $4+$ لعنصر Pr معروفة في أوكسيده فقط . ان حالة التأكسد هذه غير مستقرة في المحلول . فعند معاملة PrO_2 مع حامض النايتريك أو حامض الكبريتيك (أحماض غير مختزلة) يحصل اختزال Pr^{4+} الي Pr^{3+} مع تحرر الأكسجين .

وحالة التأكسد $4+$ معروفة لعنصر Tb في الحالة الصلبة فقط لأوكسيده وفلوريده . يحضر TbF_4 من TbF_3 مع الفلور .

ثانياً : الإكتانات :-

مقدمة :-

هي العناصر التي تلي الاكتينيوم في الدورة السابعة للجدول الدوري. وهي عناصر مشعة ولهذا السبب فهي ذات أهمية بالغة جداً في دراسة الكيمياء النووية والمبديء الخاصة بتحويل الكتلة إلى طاقة . ولهذا السبب أيضاً نالت مركباتها اهتماماً كبيراً من الدراسة والبحث .

وعلى الرغم من ان عدداً من هذه العناصر قد فصل بكميات ضئيلة تقدر بعدد من المليجرامات أو اقل الا انه يتوفر عنها كمية كبيرة من البيانات والمعلومات الدقيقة . ان الأعمال التجريبية عن خواص هذه العناصر ومركباتها الثوريوم واليورانيوم فقط يوجدان في الطبيعة بكميات تسهل دراستهما على مقياس عياني .

أما العناصر الأخرى فهي تصنع بواسطة القذف النووي ، ونجد ان الكميات الناتجة منها لا تسهل دراستها إلا بواسطة تقنيات دقيقة تتضمن اقتناء الكميات الاثارية لهذه العناصر . تنصب معظم الأعمال المختبرية والبحوث حول الاكتانات على تحضير هذه العناصر وفصلها بصورة نقية تسهل القيام بالأعمال التجريبية في الفيزياء النووية .

وليس من السهل تحديد التركيب الإلكتروني للمدارات في هذه العناصر ، إذ أن طاقة مدارات $7p, 7s, 6d, 5d$ متقاربة وخاصة في القسم الأول من عناصر هذه السلسلة . كما ان هذه المدارات قد تتشابه في الفضاء مما يشير إلى إمكانية إشراك هذه المدارات في عمليات الترابط الكيميائي .

ومع ذلك، هناك اتفاق عام حول التركيب الإلكتروني لعناصر الاكتانات، وهو أن الأغلفة الرئيسية $n = 1, 2, 3, 4$ وهذه العناصر وكذلك مدارات $7s, 6p, 6s, 5p, 5s$ جميعها مكتملة بالأعداد اللازمة من الإلكترونات، غير أن الاختلاف هو في توزيع الإلكترونات بين مدارات $6d, 5f$.

والتركيب الإلكتروني المبين في الجدول التالي لينسجم مع كون فلز Ac_{89} وهو الفلز الأول في سلسلة اللانثانات (الدورة السادسة)، كما ينسجم مع كون هذه العناصر تشكل سلسلة قائمة بذاتها تسمى سلسلة الاكتانات.

التركيب الإلكتروني لسلسلة الاكتانات

الفلز	رمز الفلز	العدد الذري	التركيب الإلكتروني لغلاف التكافؤ		
Actinium	Ac	89		$6d^1$	$7s^2$
Thorium	Th	90		$6d^2$	$7s^2$
Protactinium	Pa	91	$5f^2$	$6d^1$	$7s^2$
Uranium	U	92	$5f^3$	$6d^1$	$7s^2$
Neptunium	Np	93	$5f^4$	$6d^1$	$7s^2$
Plutonium	Pu	94	$5f^6$		$7s^2$
Americium	Am	95	$5f^7$		$7s^2$
curium	Cm	96	$5f^7$		$7s^2$
Berkelium	Bk	97	$5f^9$	$6d^1$	$7s^2$
Californium	Cf	98	$5f^{10}$		$7s^2$
Einsteinium	Es	99	$5f^{11}$		$7s^1$
Ferminium	Fm	100	$5f^{12}$		$7s^2$
mendelevium	Md	101	$5f^{13}$		$7s^2$

ويبين الجدول السابق ان الكترون 5f الاول يدخل هذه المدارات عند فلز Th_{90} وبذا تبدأ سلسلة لاكتانات من فلز Ac_{89} (علي غرار ابتداء سلسلة اللانثانات من فلز La_{57}) ومع ذلك هنالك اعتقاد مفاده ان الكترون 5f الاول يدخل عند فلز Np_{93} .

وبذا نحصل علي سلسلة من العناصر تسمى يورانييدات **Urenide** تبدأ من فلز U_{92} . وبموجب هذا الاعتقاد وتعد عناصر $U_{92}, Pa_{91}, Th_{90}, Ac_{89}$ أعضاء في الطوائف **VIB, VB, IVB, IIB** علي التوالي، وبذا فهي تعد أعضاء في سلسلة العناصر الانتقالية الرابعة (6d) كما يأتي :

		II B		IV B	VB	VIB
3d	سلسلة	Sc ₂₁		Ti ₂₂	V ₂₃	Cr ₂₄
4d	سلسلة	Y ₃₉		Zr ₄₀	Nb ₄₁	Mo ₄₂
5d	سلسلة	La ₅₇	Ce ₅₈	Hf ₇₂	Tu ₇₃	W ₇₄
			Lu ₇₁ - اللانثانات			
6d	سلسلة	Ac ₈₉		Th ₉₀	Pa ₉₁	U ₉₂

ومما يبرر هذا الاعتقاد وجود حالة التأكسد $3+$ المستقرة لفلز Ac_{89} وحالة التأكسد المستقرة $4+$ لفلز Th_{90} ، حالة التأكسد المستقرة $5+$ لفلز Pa_{91} ، حالة التأكسد المستقرة $6+$ لفلز U_{92} . وبموجب هذا الاعتقاد تتخذ هذه العناصر الاربعة التراكيب الالكترونية الاتية لاغلفة التكافؤ .

Ac ₈₉	4f ⁰	6d ¹	7s ²
Th ₉₀	4f ⁰	6d ²	7s ²
Pa ₉₁	4f ⁰	6d ³	7s ²
U ₉₂	4f ⁰	6d ⁴	7s ²

وعلي الرغم من تشابه السلوك الكيميائي لهذه العناصر الأربعة مع السلوك الكيميائي لبعض عناصر الطوائف المذكورة أعلاه ، إلا انه استناداً الي أدلة أخرى ، أدرجت هذه العناصر ضمن سلسلة عناصر الاكتانات. تشمل هذه الأدلة ما يأتي.

- 1- الخصائص الكيميائية .
- 2- أطيف الامتصاص للمركبات في الحالة الصلبة وفي المحلول .
- 3- بيانات التركيب البلوري .
- 4- الخصائص المغناطيسية .
- 5- البيانات الطيفية حول الحالة الغازية .

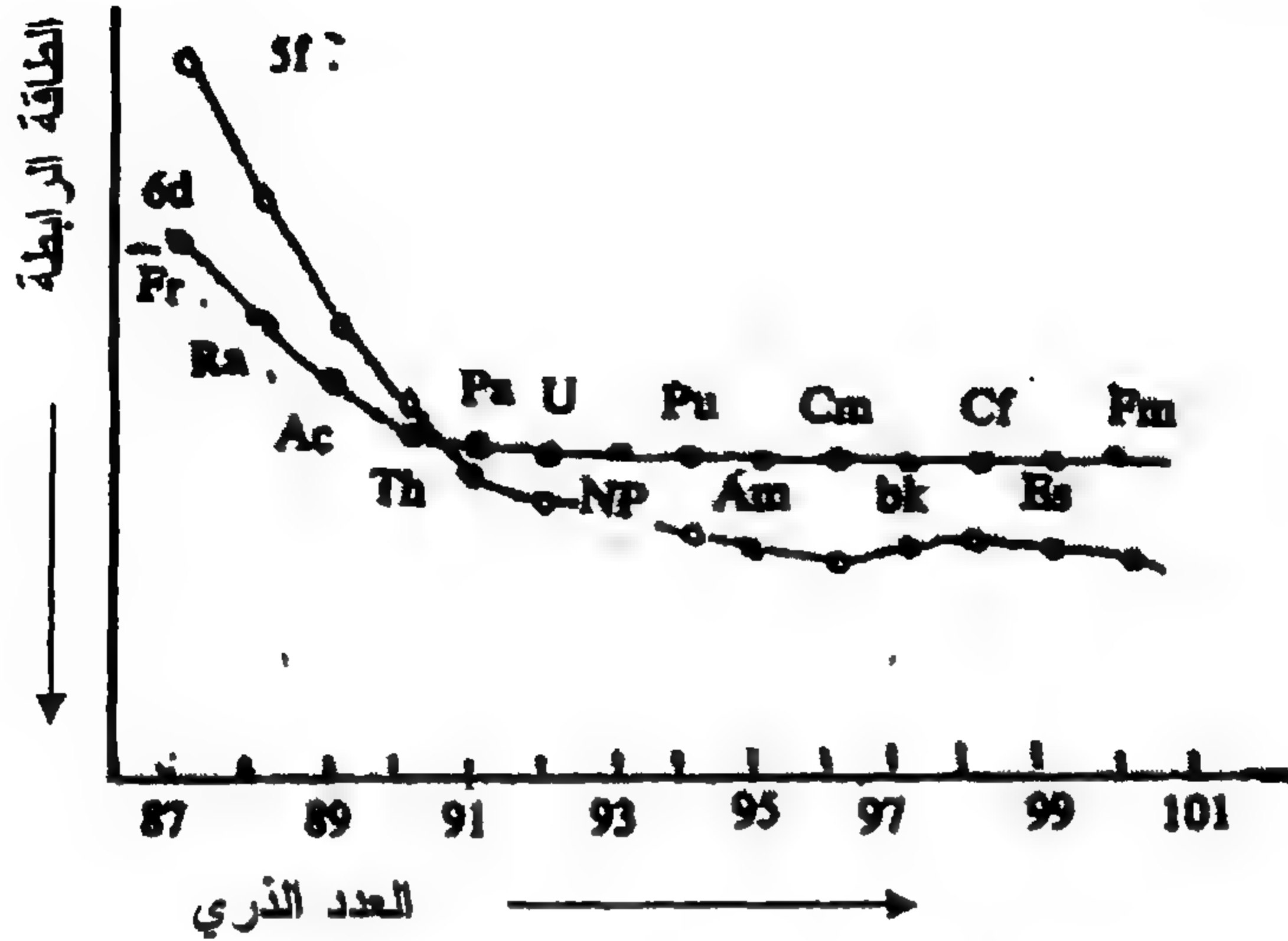
مقارنة التركيب الإلكتروني لسلسلتي اللانثانات والاكتانات :-

ان نظام ملء مدارات $5f$ في الاكتانات يحصل بصورة اقل انتظاماً مما عليه في ملء مدارات $4f$ في اللانثانات . وربما سبب ذلك هو ان فرق الطاقة بين مدارات $5d$, $6d$ في الاكتانات يقل كثيراً عن فرق الطاقة بين مدارات $5d, 4f$ في اللانثانات .

ان عدم الانتظام هذا في ملء مدارات التكافؤ هو الذي يدعو الي التساؤل حول التركيب الإلكتروني لسلسلة الاكتانات. وتوضح مقارنة التركيب الإلكتروني تشابهاً إجمالياً ملحوظاً وميلاً متزايداً للعناصر الخفيفة ($Ac_{89}-Nb_{93}$) للإبقاء علي الكترونات $6d$.

ويرجع ذلك أولاً الي ان الفرق بين طاقة مدارات $6d, 5f$ في الاكتانات اقل بكثير مما عليه بين مدارات $5d, 4f$ في اللانثانات.

وثانياً من فروق تغير الطاقة الرابطة لالكترونات تكافؤ الاكثانات في مدارات 6d,5f مع العدد الذري،المبينة في الشكل التالي :



مقارنة وصفية للطاقات الرابطة لالكترونات 5F , 6D

ويبين الشكل صورة وصفية للطاقات الرابطة لالكترونات التكافؤ في مدارات 6d,5f للاكثانات. وهذا الشكل يشير الي ان طاقة مدارات 5f تكون اعلي نسبياً من طاقة مدارات 8d في بداية سلسلة الاكثانات ،غير ان هذه الطاقة تتناقص باستمرار بإزدياد العدد الذري وتصبح اقل من طاقة مدارات 6d .

ولعناصر السلسلتين تشابه قريب في الخصائص الكيميائية بسبب ملء مدارات 4f في اللانثانات ومدارات 5f في الاكثانات .وهكذا نجد ان عنصري Ac,La يمثلان بداية السلسلتين علي التوالي .

وعلي الرغم من وجود تشابه قريب ومهم لعناصر السلسلتين ، فإن هنالك اختلافات جوهرية بينهما أيضا. وهذه الفروق ترجع بدرجة رئيسية

الي الطاقة الرابطة الأقل نسبياً لمدارات 5f مقارنة بالطاقة الرابطة لمدارات 4f في اللانثانات .

وكذلك ترجع ايضاً الي الحجب الاقل الذي تعانيه الكترونات 5f مقارنة بالحجب الاكثر فعالية (اكثر تأثراً بالمجال الليجاندي) الذي تعانيه الكترونات 4f في اللانثانات (واقل تأثراً بالمجال الليجاندي) يلاحظ في سلسلة الاكتانات تقارب في طاقة مدارات 7s,6p,6s,5p,5s وخاصة في المدي المحصور بين فلزي Am,U .

وبما ان هذه المدارات تتشابه في الفضاء ايضاً يمكن لهذه المدارات جميعاً او لاي منها ان يشترك في عمليات الترابط الكيميائي. فبينما لا تستطيع اللانثانات (او تستطيع الي حد ما) ان تكون معقدات ليس مع ايونات مثل SO_4^- والهاليدات فقط وانما ايضاً مع ليجاندات قادرة علي الترابط π مثل ثلاثي الكيل فوسفين سايكلونبتادايين، وذلك بأشراك الكترونات 5f .

العناصر :-

ان هذه العناصر جميعاً ذات نشاط اشعاعي. وما يوجد منها في الطبيعة عناصر قليلة جداً بكميات قليلة جداً. فالثوريوم يوجد في خام مونازايت monazite وهو خام يحتوي علي فلزي La,Ce اضافة الي ما يقارب 15% من الثوريوم واليورانيوم موجود في خاماته التي تحتوي بدرجة رئيسية علي اوكسيد U_3O_8 .

وفي هذا الخام أيضا يوجد فلز Pu بكمية اقل 10^{-11} من كمية اليورانيوم الموجودة في نفس الخام. وأغلب العناصر الأخرى يحصر اصطناعياً في المفاعلات النووية بواسطة القذف النووي .

ولقد حضر الثوريوم بطرق عديدة يتضمن بعضها اختزال املاحه البسيطة او المزدوجة بواسطة العناصر القلوية الترابية وبخاصة الصوديوم عند درجات حرارية عالية. وكذلك من تجزؤ رباعي ايوريد الثوريوم فوق شعيرة ساخنة من التتجستن.

او بواسطة التحلل الكهربائي لمزائج منصهرة تحتوي علي رباعي كلوريد الثوريوم او رباعي فلوريده مع كلوريد الصوديوم او كلوريد البوتاسيوم. كما يحضر أيضاً بواسطة الاختزال عند درجات حرارة عالية لثنائي أوكسيد الثوريوم مع المغنيسيوم او مع مزيج من الصوديوم والكالسيوم .

ويحضر فلز Pa بواسطة تجزؤ بخار احد خماسي هاليدات فوق شعيرة التتجستن الساخنة وتحت الضغط، أو يحضر من اختزال رباعي فلوريده بواسطة الباريوم عند درجة حرارة 1500 مئوية .

أما اليورانيوم فيحضر بطرق مماثلة لطرق تحضير الثوريوم. وتحضر عناصر Cm,Am,Pu,Np بواسطة اختزال ثلاثي فلوريداتها بواسطة الباريوم عند درجة حرارة تقرب من 1200 مئوية وفي جفنة مصنوعة من أوكسيد البريليوم .

وان هذه العناصر (باستثناء Am,Th) ذات كثافة عالية.وهي عناصر فعالة ذات لون فضي،تتأثر بالهواء الرطب.يتفاعل مع اللاعناصر عند الدرجات الحرارية العالية.فالثوريوم يشتعل ذاتياً في الهواء ويتفاعل مع النيتروجين عند درجات حرارة 800 مئوية .

كما يتفاعل مع الماء المغلي.ويتفاعل ببطأ مع حامض الهيدروكلوريك أو حامض الكبريتيك .أما تفاعله مع حامض النيتريك فيفقد الفلز فعاليته

الكيميائية. وهو يذوب في حامض الهيدروكلوريك أو حامض الكبريتيك مكوناً أملاح اليورانيوم لحالة الأكسدة +4 .

ويشتعل الثوريوم ذاتياً في الفلور، وعند درجة حرارة 250 مئوية يشتعل في أبخرة الكلور أو البروم أو اليود يتحد مع الكبريت عند درجة حرارة 500 مئوية، ومع النيتروجين عند درجة حرارة 1000 مئوية .

الخصائص المغناطيسية :-

الخصائص المغناطيسية لايونات الاكتانات أصعب تفسيراً من الخصائص المغناطيسية لايونات اللانثانات. فالعزوم المغناطيسية المقاسة تجريبياً تقل عن تلك المحسوبة وفقاً للمعادلة السابق ذكرها .

وربما يرجع ذلك إلى تأثير مدارات 5f بواسطة المجال الليجاندي أكثر من تأثير مدارات 4f . بهذا المجال لأنها محجوبة عن هذا المجال بصورة جيدة وهذه الملاحظة سبق أن اشرنا إليها حول إمكانية إشراك مدارات 5f في عمليات الترابط الكيميائي .

حالات الأكسدة :-

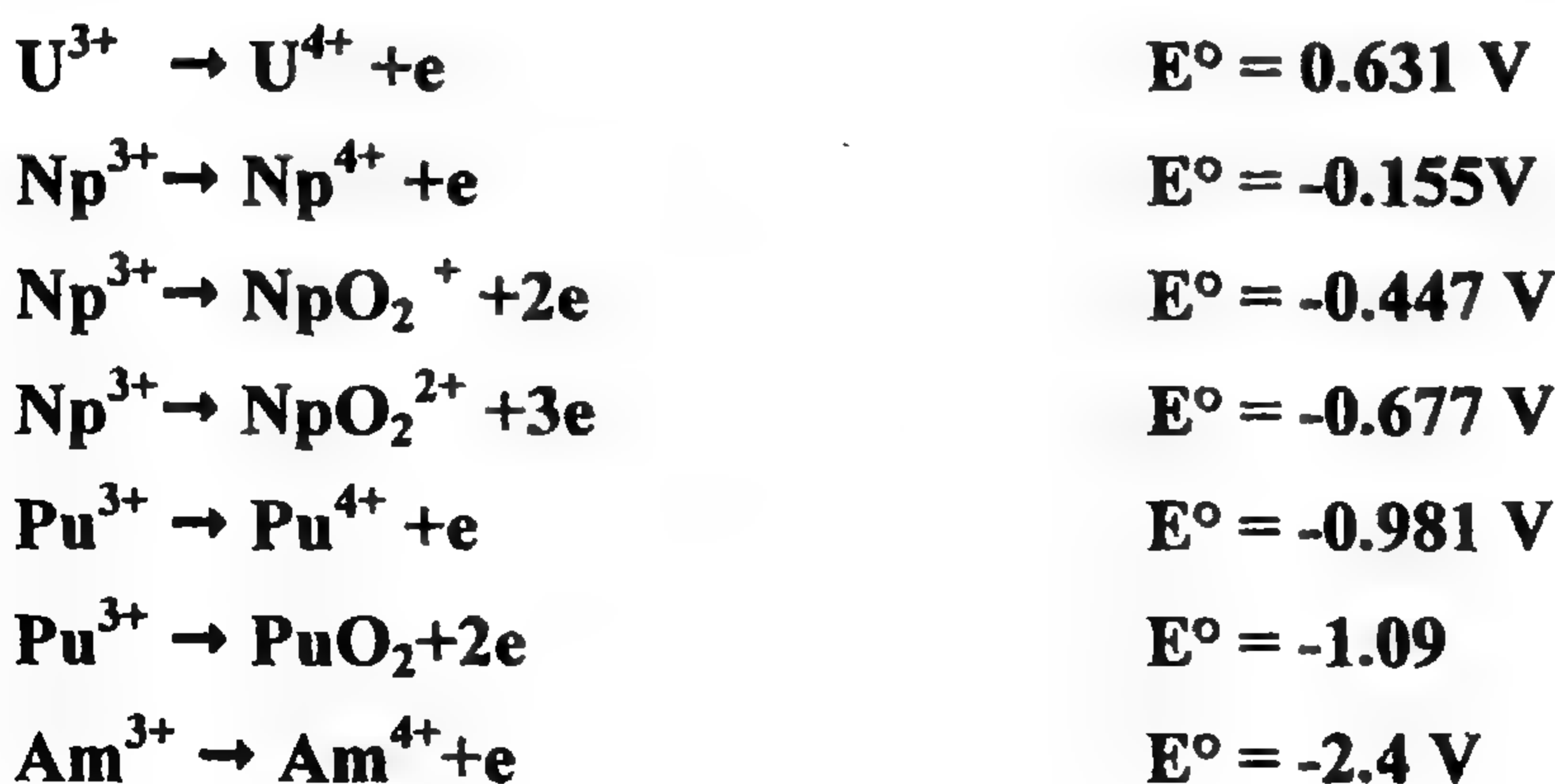
نلخص في الجدول التالي حالات الأكسدة المعروفة لعناصر الاكتانات أما في المحلول أو في الحالة الصلبة .

حالات تأكسد الاكتاتات

الفلز	حالة التأكسد	التركيب الإلكتروني	الحالة الأكثر استقراراً
Ac	+3	$5f^0$	+3
Th	+2 +3 +4	$5f^2$ $5f^1$ $5f^0$	+4
Pa	+4 +5	$5f^1$ $5f^0$	+5
U	+3 +4 +5 +6	$5f^3$ $5f^2$ $5f^1$ $5f^0$	+6
Np	+3 +4 +5 +6 +7	$5f^4$ $5f^3$ $5f^2$ $5f^1$ $5f^0$	+5
Pu	+3 +4	$5f^6$ $5f^4$	+4
Pu	+5 +6 +7	$5f^3$ $5f^2$ $5f^1$	
Am	+2 +3 +4 +5 +6	$5f^7$ $5f^6$ $5f^6$ $5f^4$ $5f^3$	+3
Cm	+3 +4	$5f^7$ $5f^6$	+3

الفلز	حالة التأكسد	التركيب الالكتروني	الحالة الأكثر استقراراً
Bk	+3 +4	$5f^8$ $5f^7$	+3
Cf	+2 +3	$5f^{10}$ $5f^9$	+3
Es	+2 +3	$5f^{11}$ $5f^{10}$	+3
Fm	+2 +3	$5f^{10}$ $5f^{11}$	
Md	+2 +3	$5f^{13}$ $5f^{12}$	
No	+3	$5f^{13}$	
Lw	+3	$5f^{14}$	

وعند إجراء مقارنة بين حالات التأكسد يبدو ان حالة التأكسد $3+$ هي الحالة الأكثر شيوعاً في السلسلتين. وفي سلسلة الاكتانات تزداد حالة التأكسد $3+$ استقراراً بازدياد العدد الذري. يوضح ازدياد ثبات حالة التأكسد $3+$ بازدياد صعوبة اكسدة هذه الحالة الي حالة تأكسد اعلي فعلي سبيل المثال .



كما ان حالات التأكسد المتعددة في الاكتانات تعد اكثر وضوحاً مما عليه في سلسلة اللانثانات. يلاحظ في النصف الاول من سلسلة الاكتانات ان الطاقة اللازمة للتحويل $5f \rightarrow 6d$ قليلة وهي اقل من الطاقة اللازمة للتحويل $4f \rightarrow 5d$ في سلسلة اللانثانات .

فعلي سبيل المقارنة تبدي العناصر المتقدمة في سلسلة الاكتانات حالات تأكسد عالية مثل $4+, 5+, 6+, 7+$ لم تألفها عناصر سلسلة اللانثانات. وفي النصف الثاني من سلسلة الاكتانات يزداد فرق الطاقة بين مدارات $6d, 5f$ بحيث ان الطاقة اللازمة للتحويل $5f \rightarrow 6d$ في سلسلة اللانثانات. وبهذا تبدي عناصر النصف الثاني لسلسلة الاكتانات حالات تأكسد منخفضة (مثل حالة التأكسد $2+$) .

وحالة التأكسد $3+$ مشهورة في كلتا السلسلتين ، لكنها لا تقارن كلياً بين جميع عناصر السلسلتين . كما أن هذه الحالة التأكسدية هي الحالة المميزة لعناصر اللانثانات، لكنها لا تحصل في المحلول المائي لعنصري Pa, Th ، تبدأ إستقراريتها بالازدياد في المحلول المائي بحيث تصبح مستقرة جداً عند عنصر Am والعناصر التي تأتي بعده .

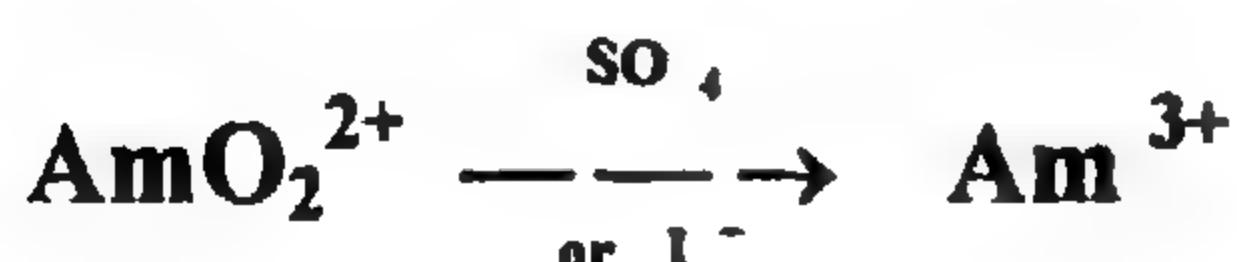
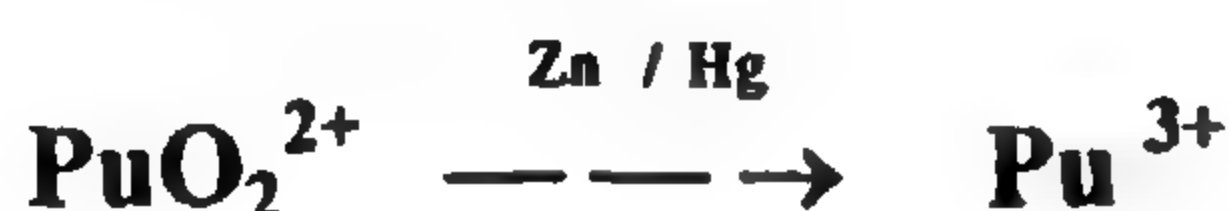
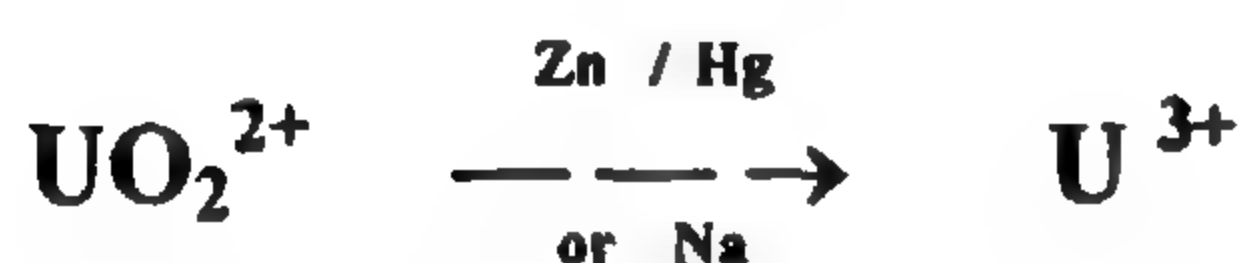
وما دامت الكترونات $5f$ أسهل إزالة من الكترونات $4f$ ، تعد حالات التأكسد المنخفضة اقل أهمية وحالات التأكسد العالية أكثر أهمية لعناصر الاكتانات مقارنة بعناصر اللانثانات .

فعلي سبيل المثال تعرف حالة التأكسد $4+$ لفلز Cm في الحالة الصلبة (في المركبين $\text{CmF}_4, \text{CmO}_2$) وفي المحلول المائي ، في حين لا تعرف الا مركبات Gd^{3+} فقط .

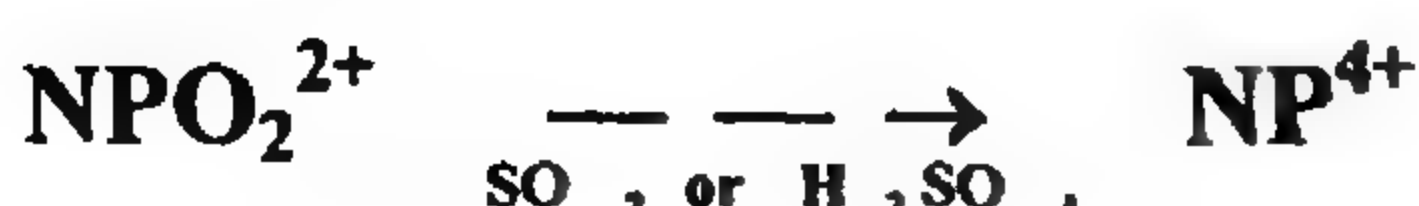
وحالة الأكسدة +2 هي الأقل حدوثاً وتلاحظ في عناصر $\text{Md, Fm, Es, Cf, Am, Th}$ فبالنسبة لعنصر الثوريوم توجد في مركبات قليلة مثل ThO, ThI, ThBr . وتلاحظ حالة الأكسدة +4 للعناصر $\text{Th} \rightarrow \text{Bk}$. وهي لهذه العناصر أكثر أهمية من حالة الأكسدة +3 تلاحظ حالة الأكسدة +5 للعناصر $\text{Pa} \rightarrow \text{Am}$ وخاصة في مركبات صيغتها MO_2^+ . والعناصر $\text{U} \rightarrow \text{Am}$ تعطي حالة الأكسدة +6 في مركبات صيغتها MO_2^+ .

كيمياء حالات الأكسدة :

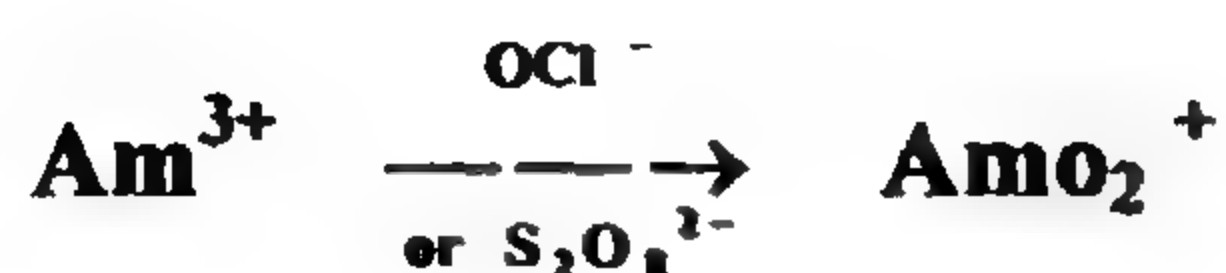
تكون الاكثانات في المحلول الحامضي أربعة أنواع من الكاتأيونات لحالات الأكسدة المحصورة بين +3, +6 وهذه الكاتأيونات هي MO_2^+ M^{3+} , M^{4+} , M^{2+} تحضر مركبات حالة الأكسدة +3 عادة باحدي طرق الاختزال. فعلي سبيل الأمثلة :



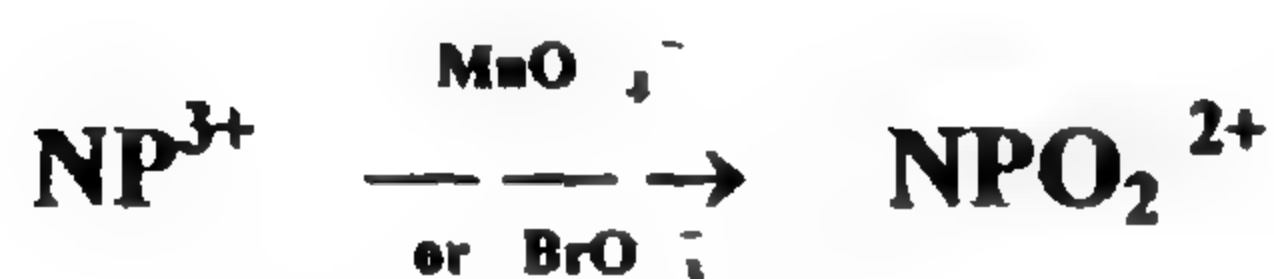
وتحضر مركبات حالة الأكسدة +4 بطرق مختلفة ومن أمثلتها :



وتحضر مركبات حالة التأكسد +5 كما يأتي :



أما مركبات حالة التأكسد +6 فتحضر عموماً بإحدى طرق الأكسدة :



تعاني بعض هذه الايونات تجزؤاً لا نسبياً في المحيط الحامضي ومن أمثلته :



فهي ليست عكسية وتحصل بصورة بطيئة ، وربما يرجع ذلك الي

كسر وتكوين روابط فلز - أوكسجين يتناقص ميل هذه العناصر لتكوين المركبات المعقدة وفقاً للتسلسل



اما هذا الميل مع الليجاندات المختلفة فيقع حسب التسلسل الاتي



كما أن اغلب هاليدات هذه العناصر تكون مركبات جزيئية باتحادها مع هاليدات العناصر القلوية. فالثوريوم علي سبيل المثال يعطي مركبات :



ويكون عدد من رباعي فلوريدات هذه العناصر بالاتحاد مع NH_4F عدد من المعقدات تبلغ نسب $NH_4F:MF_4$ فيها 1:4 , 2:1 , 7:6 , 1:1 , 1:3 ولا تتوفر أدلة تركيبية عن المعقدات التي تكونها هذه العناصر ، غير ان المركب $UCl_3.PCl_5$ الذي يحضر من تفاعل UO_3 مع PCl_5 يتأين في منيب $POCl$ الي ايوني UCl_6^- , PCl_4^+

وتكون هذه العناصر بعض المعقدات الكلتيية مع أستيل أسيتون مثل $Th(acac)_4$ ، ومع EDTA مثل $[Th(EDTA)]$.

" الأسئـلة "

1- احسب العزوم المغناطيسية لايونات M^{3+} علي أساس صيغة البرم فقط التي تسهم بها الكترونات $4f$. قارن النتائج التي تحصل عليها مع تلك الواردة في الجدول 3-12 .

2- حين يحصل ازواج $L-S$ بغياب إخماد المدار يعبر عن العزم المغناطيسي للفعال بدلالة J, L, S حسب المعادلات الواردة في هذا الباب . عوض قيم J, L, S المناسبة لحساب العزوم المغناطيسية لايونات M^{3+} .

3- ارسم علاقة أنصاف أقطار الذرات والايونات لكل من اللانثانات والاكتينات .

ولماذا تتناقص أنصاف الأقطار علي طول السلسلة ؟

4- لماذا يختلف ايونا Ce^{3+} و Yb^{3+} في قيمة J رغم احتواء كل منهما علي الكترون منفرد واحد ؟

5- لماذا يعد ايون Ce^{4+} أسهل تكوناً من ايونات Pr^{4+} ؟

6- لماذا يعد ايون Eu^{2+} و Yb^{2+} من اضعف العوامل المختزلة في سلسلة اللانثانات ؟

7- لماذا يعد المركب $EuCl_2$ من اكثر الهاليدات المماثلة في سلسلة اللانثانات استقراراً نحو التجزؤ اللانسبي ؟

8- لماذا تتصف اللانثانات بحالة الأكسدة $3+$ بميل معتدل لتكوين المركبات المعقدة ؟

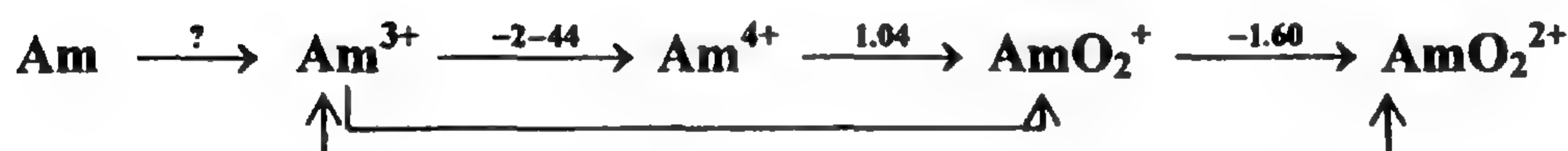
9- تحضر ثنائي هاليدات Eu^{2+} في المحلول المائي بأختزال املاح Eu^{3+} بواسطة ملغم الزنك. لكن هاليدات Sm^{2+} و Yb^{2+} لا يمكن تحضيرها في المحلول المائي وضح ذلك .

10- لماذا يعتمد جهد اختزال Ce^{4+} الي Ce^{3+} علي طبيعة المحلول الحامضي الذي يوجد فيه. فهو اعلي ما يمكن في محلول $HClO_4$ وأقل ما يمكن في محلول HCl وله قيمة وسطية في محلول HNO_3 ؟

11- يعد المركب $Na_3 CeF_7$ عديم اللون وادياً مغناطيسي علل ذلك :

12- ما هو عدد المواقع التي تشغلها $EDTA$ في كرة تناسق المعقد $[Ce(EDTA)]^-$ ؟

13- لديك المخطط الاتي لحالات تأكسد Am



احسب جهد تأكسد الخطوة الأولى $Am \rightarrow Am^{3+}$.

14- العزوم المغناطيسية المقاسة تجريبياً لعناصر الاكتانات تقل عن العزوم المغناطيسية المحسوبة . علل ذلك .

15- يعد نظام مليء مدارات $5f$ اقل انتظاماً مما عليه في مليء مدارات $4f$ علل ذلك .

16- الاكتانات بصورة عامة أكثر ميلاً لتكوين المعقدات من اللانثانات علل ذلك .

الباب الثالث

طرق عامة لتحضير مركبات العناصر
الانتقالية البسيطة

الباب الثالث

طرق عامة لتحضير مركبات العناصر

الانتقالية البسيطة

مقدمة :-

يحتل موضوع تحضير مركبات العناصر الانتقالية البسيطة جزءاً مهماً دائماً في الكيمياء سواء أكان ضمن الإنتاج الصناعي أو تحضير مركبات جديدة بمقياس البحث . وأحياناً، يعد تحضير مركب جديد دعماً كبيراً على تقدمنا وفهمنا في الكيمياء كما كان الحال بالنسبة إلى الفيروسين $Fe(\pi-(C_2H_5)_2)$ وكذلك رباعي فلوريد الزينون .

وهنا سنتناول تحضير مركبات العناصر الانتقالية البسيطة . وسنوضح الطرق العامة بحيث لا تحتاج إلى إعادة التفاصيل في تحضير المركبات البسيطة عند دراسة كيمياء كل عنصر . وبالاستعانة بالمعلومات العامة للتحضير سيتمكن القارئ من وضع خطة لتحضير عدد كبير من مركبات العناصر الانتقالية البسيطة دون اللجوء إلى معلومات تفصيلية خاصة بكل عنصر .

وجود واستخلاص العناصر الانتقالية :

(أ) وجود العناصر في القشرة الأرضية :

يمكننا أن نبين الوفرة التقريبية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى في القشرة الأرضية موضح في الجدول التالي إضافة إلى عناصر أخرى لغرض

المقارنة . ومن هذا الجدول يمكن التوقع بأن الحديد والتيتانيوم هما أكثر العناصر الإنتقالية وفرة . وأن جميع عناصر السلسلة الإنتقالية الأخرى هي أكثر وفرة من بعض العناصر الشائعة مثل النحاس والزنك وبما أن الأوكسجين هو أكثر العناصر جميعها من حيث وفرته وهو من العناصر الكهروسالبة .

وفرة عناصر السلسلة الإنتقالية الأولى في القشرة الأرضية

العنصر	الوفرة	العنصر	الوفرة
O	46	Cl	0.1
Si	28	Cr	0.04
Al	8.1	C	0.03
Fe	5.1	V	0.02
Ca	3.6	Ni	0.008
Na	2.9	Cu	0.007
K	2.6	Co	0.002
Mg	2.1	Pd	0.001
Ti	0.6	Sc	0.0005
Mn	0.1	Zn	0.0001

لذا فمن البديهي أن توجد العناصر بحالة أكاسيد وعلى الأغلب بأتحادها مع السليكا . وأما السيلكون فيعد ثاني عنصر من حيث وفرته وبعض الخامات النموذجية مع تراكيبها التقريبية مسجلة في الجدول التالي :

بعض الخامات الشائعة للعناصر الإنتقالية

العنصر	الخام	التركيب
Sc	thortveitite	ScSi ₂ O ₇
Ti	ilmenite	FeTiO ₃
	rutile	TiO ₂
V	patronite	V ₂ S ₅ .n S
	vanadinite	3Pb ₃ (VO ₄) ₂ .PbCl ₂
Cr	chromite	FeCr ₂ O ₄
Mn	pyrolusite	MnO ₂
	rhodocrosite	MnCO ₃
Fe	haematite	Fe ₂ O ₃
	magnetite	Fe ₃ O ₄
	siderite	FeCO ₃
	pyrites	FeS ₂
Co	smaltite	CoAs ₂
	cobaltite	CoAsS
Ni	pentlandite	(Ni,Fe) ₉ S ₉
	garnierite	(Ni,Mg) ₉ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈
Cu	chalcocite	Cu ₂ S
	chalcopyrite	CuFeS ₂

كما أن استخلاص الفلز من خامه يعتمد أولاً على تركيزه في الخام . وتستخدم عمليات متنوعة لفصل الخام من صخور مختلفة غير مرغوبة . وتشمل طريقة الفصل بتأثر الجاذبية وطريقة الطفو

(gravity separation and flotation method) كما تشمل أيضاً عمليات التصفية المائية (leaching processes) (hydrometallurgy) وهي عملية استخلاص الفلزات من الخامات بإذابتها في المحاليل .

وسوف لا نوضح هذا هنا بل سنقتصر على استخلاص الفلزات من خاماتها النقية . وبصورة عامة يجب اختزال الخام إلى الفلز . واختيار العامل المختزل يتحكم به العوامل الاقتصادية والكيميائية ويعتمد هذا على نقاوة الفلز المطلوب وكيفية استخدامه :

ومن أكثر الطرق أهمية تلك التي تشمل اختزال الأكاسيد مع الكربون والهيدروجين والالمنيوم واختزال الكلوريدات مع الفلزات الفعالة وعملية التحلل الكهربائي للأملاح في حالة منصهر أو في محلول مائي . وسنتناول ذلك فيما يلي .

(ب) الاستخلاص من الأكاسيد بالطرق الحرارية :

أن طريقة اختزال أوكسيد فلزي مع الكربون هي في الغالب الطريقة الأنسب لتحضير الفلز من الناحية الاقتصادية . ولأن التفاعل العام هو :



ويسري من اليسار إلى اليمين مع ناتج نهائي هو أول أوكسيد الكربون وهو غاز ذو أنتروبي عالية لهذا يصبح التفاعل سهلاً من الناحية الترموداينمكية بالنسبة لجميع الفلزات عند درجة حرارية معينة . وهذا لأن في المعادلة التالية :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

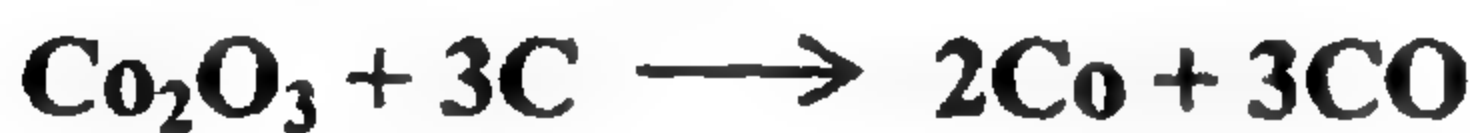
نجد الاصطلاح $S\Delta$ موجب . علماً بأن T كبيرة لدرجة كافية . ΔG^0 سالبة بحيث تكون مناسبة للتفاعل .

وتكون درجات الحرارة فوق 12000°C - عملياً - غير اقتصادية بينما تستخدم طرق أخرى لاستخلاص العناصر . تلك التي تكون أكاسيد مستقرة جداً . وتشمل العناصر التي تستخلص عادة بأختزال الأكاسيد بالكربون كل من الرصاص والزنك .

وفي حالة العناصر الإنتقالية توجد صعوبات من حيث تكوين مركبات خلالية فإذا سخن أوكسيد التيتانيوم (IV) مثلاً بوفر من الكربون . فيستمر التفاعل :



ويكون الناتج كربيد التيتانيوم . ولا يمكن استخدام هذه الطريقة بالنسبة إلى التيتانيوم والفناديوم والكروم . أما العناصر الإنتقالية الأخيرة فيمكن الحصول عليها بشكل نقي بالطريقة التالية :



والحديد هو أهم مثال من الناحية الاقتصادية . فأختزال أوكسيد الحديد بفحم الكوك في فرن بلاست يعطي الحديد الثقيل الذي يحتوي على حوالي 4.6 % كربون وهي حدود قابلية ذوبان الكربون في الحديد ، ويزال هذا الوفر من الكربون بعملية التأكسد باستخدام الهواء أو الأوكسجين مع منصهر الفلز .

ويمكن الحصول على الفولاذ بهذه الطريقة أيضاً، والحديد النقي ليس له أهمية صناعية وعلى الرغم من أننا نعد الكربون في المعادلة عاملاً

مختزلاً ، لكن من المحتمل أن يكون العامل المختزل الفعال هو أول أكسيد الكربون، ويعمل للكربون على اختزال ثاني أكسيد الكربون إلى أول أكسيد الكربون ثانية مثال ذلك :



كما أن اختزال أكاسيد الفلز بالهيدروجين ليس فعالاً أو مكلفاً كما هو الحال بالنسبة للاختزال بالكربون، ولكن عندما يكون التلوث بالكربون غير محبذ تعد عملية مفيدة ، وهكذا يحصل على الحديد النقي من تسخين Fe_2O_3 العالي النقاوة في الهيدروجين .

وكذلك يمكن الحصول على الكوبلت والمولبيدينيوم والتنجستن بطريقة مشابهة خالية من الكربيدات من التفاعل التالي :

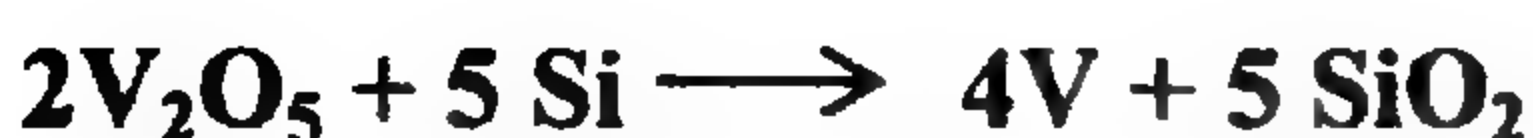


ومن جهة أخرى ، إذا كانت درجات حرارة الاختزال بالكربون عالية جداً أو كان التلوث بالكربون يشكل عائقاً، حينذاك يمكن استخدام طريقة الاختزال بفلز فعال مثل الكالسيوم والمغنيسيوم أو الألمنيوم .

وتستخدم طريقة الترميت في استخلاص الكروم والفيروفيديوم الخالي من الكربون والفيروتيتانيوم كما يلي :



ويحصل على الفناديوم من الأوكسيد بالاختزال مع السيلكون أو الكالسيوم كما يلي :



في عملية استخلاص النحاس من خامات الكبريتيد المسماة بعملية بايرو المعادن الحرارية، يستخدم الكبريت في الخام عاملاً مختزلاً بعد أن يتم تأكسد نصف النحاس أي أن :



وهناك طريقة خاصة تستخدم لتكرير النيكل، تعرف بعملية موند أو عملية كربونيل وتتخلص العملية بأن يعامل النيكل غير النقي الذي يتم الحصول عليه من أختزال NiO مع أحادي أوكسيد الكربون عند 50°، والكربونيل الطيار الناتج يتفكك إلى عنصر نقي عند 180° .

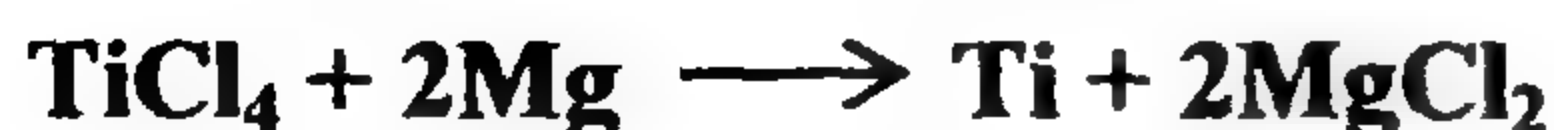


ويمكن الحصول على الحديد النقي بطريقة مشابهة وذلك بالتفكك الحراري لـ $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

(ج) الأستخلاص من الهاليدات :

يتم أختزال هاليدات الفلز الإنتقالي بالفلزات القلوية والفلزات الترابية القلوية بالهيدروجين وبالتفكك الحراري . ومن أكثر النواتج أهمية تلك التي يحصل عليها من عملية كروول التي تستخدم في جميع التيتانيوم المصنع تجارياً .

ونجد في هذه العملية أن كلوريد التيتانيوم (IV) يختزل بالمغنيسيوم أو الصوديوم عند 800° تقريباً في جو من الأرجون كما يلي :



وعلى الرغم من أن هذه العملية باهظة التكاليف إلا أنها تستخدم حيث يحضر TiCl_4 صناعياً من $\text{TiO}_2 + \text{C} + \text{Cl}_2$ لعدة أسباب أولاً . يطلب التيتانيوم (خلافاً للحديد) بشكل نقي لغرض استخدامه فلزاً لأغراض هندسية لأن الشوائب تعمل على انخفاض تلدن الفلز .

وثانياً فإنه من الثابت للتيتانيوم الفة عالية نحو الأوكسجين والكربون لذلك لا يمكن استعماله من عملية أختزال أوكسيده بالكربون، والسبب الثالث يكون التيتانيوم مركبات خلالية مع النتروجين والهيدروجين ولهذا يستخدم الأرجون النقي الغالي للثمن جواً واقياً . يزال كلوريد المغنيسيوم من التيتانيوم بطريقة التسامي تحت الضغط المخلخل أو بعملية الترشيح .

وبطريقة مشابهة يحصل أيضاً على السكانيديوم وذلك بأختزال الفلوريد بالكالسيوم تحت جو خامل ودرجة حرارة تزيد على 1000° كما يلي:



أما الطريقة المختبرية لتحضير التيتانيوم فتتخلص بإمرار الكلوريد TiCl_4 في الهيدروجين خلال أنبوب مسخن إلى درجة الأحمرار أو فوق حاجز مسخن كما يلي :



كما أن عملية التنقية المستخدمة في تكرير بعض الفلزات الإنتقالية وخاصة Zr , Ti بمقاييس مختبرية . وبهذه الطريقة يسمح للفلز غير النقي أن يتفاعل مع اليود عند درجة حرارية مناسبة حوالي 200° ، بعدها يتفكك اليود المتحرر الناتج على حاجز ساخن حوالي 1300° . مثال ذلك :



(د) الطرق الكهربائية :

أن عملية تحليل مصهور الأملاح كهربائياً لا تستخدم بشكل واسع لتحضير عناصر السلسلة الإنتقالية الأولى وذلك بسبب تفكك هذه العناصر كهربائياً في المحاليل المائية . وثمة طرق مشابهة لتلك التي تستخدم تجارياً للألمنيوم تم تحويلها بالنسبة للتيتانيوم .

يتحلل الأوكسيد كهربائياً في حمام من مصهور الكالسيوم والمغنيسيوم أو فلوريدات الفلز الإنتقالي ومن جهة أخرى تتحلل الكلوريدات المنخفضة كهربائياً في حمام مصهور كلوريد الفلز القلوي . ويتولد السكندسيوم أولاً بالتحلل الكهربائي لكلوريد في مصهور الملح .

وتستخدم طريقة التحلل الكهربائي للمحاليل المائية بكثرة بوصفها طريقة لتكرير نماذج غير نقية من الفلزات مثل الكروم والنيكل والنحاس . فالفلز الخام يُرمي في الانودات ويستعمل في الخلايا الكهربائية التي تحتوي على محلول من كبريتات أو كلوريد الفلز . وبالتحلل الكهربائي يذوب من الانود ويترسب على كاثود الفلز النقي، وتتبقى الشوائب راسباً طينياً أنودياً .

تحضير مركبات العنصر الإنتقالي :

ويمكننا القول بأن التمييز بين المركبات البسيطة والمعقدة مسألة عشوائية تماماً . وسنتحدث هنا عن المركبات المتكونة بين الفلزات والأيونات السالبة البسيطة وذلك عندما لا توجد ليجاندات غير الأيونات السالبة .

وسبق وشرحنا ايون سداسي المائيات، وعند هذه النقطة يجب علينا أن نتذكر بأن التفاعلات في المحلول المائي لا تؤدي إلى

أملاح بسيطة . فنواتج نوبان أوكسيد الفلز الإنتقالي في الحامض مثلاً
هي أملاح غير بسيطة .

ولكنها تحتوي على أيونات معقدة مع الماء أو مع أيونات
سالبة من الحامض في كرة التناسق للفلز، ونتيجة لهذا في
كيمياء الفلز الإنتقالي يجب أن تُجرى تحضيرات المركبات البسيطة
بمعزل عن الماء .

وهكذا فالتفاعلات في الغالب تحتاج أنظمة مثل أجهزة خط
التفريغ أو أجواء خاملة، أو مذبذباً لا مائياً، وبسبب التغير في حالات
التأكسد التي تظهرها هذه العناصر فإن غياب الأوكسجين أثناء التحضيرات
غالباً ما يكون مفضلاً .

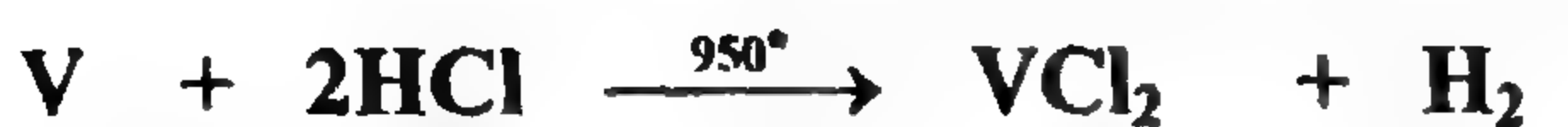
أولاً : تحضير مركبات العنصر الإنتقالي :

(أ) التفاعل المباشر مع الهالوجينات :

نجد أن التفاعل بين العناصر والهالوجينات هو الأكثر وضوحاً في
تحضير هاليدات الفلز الأكثر تساهمي، فإذا وجد عنصر نقي مع هالوجين
وأمكن فصل الناتج بسهولة من الهالوجين الفائض أمكن بسهولة الحصول
على ناتج خال من الشوائب .

ويكون التفاعل طارداً للحرارة لذلك يمكن الاستغناء عن المزيد من
التسخين حال ابتداء التفاعل، ولكن بضع مئات من الدرجات الحرارية
ضرورية في الغالب لابتداء التفاعل، وعندما يكون الهاليد غير طيار، فإن
عملية التسخين المستمر في منطقة التفاعل قد تكون ضرورية لكي تؤثر في
تساهمي الهاليد تاركاً الفلز .

وفي حالة الفلوريدات والكلوريدات يمرر الهالوجين غير المخفف فوق عنصر مسخن في أنبوب أحترق، وأما النواتج فتجمع في وعاء مبرد حال خروجها من الأنبوب، وهكذا فعملية التجزئة البسيطة أو التخلخل ضرورية لفصل الهاليد من الهالوجين الممدص أو المذيب، وبعض الهاليدات المحضرة بصورة نموذجية بهذه الطريقة مبينة في التفاعلات التالية :



وعند التفاعل مع البروم واليود يجب استخدام حامل من غاز كالنتروجين إذا أريد دفع بخار فوق عنصر ساخن، والطريقة الأخرى هي إجراء التفاعل باستعمال مذيب أو اعتبار الهالوجين ذاته مذيباً، وبروميدي التيتانيوم (IV) أكثرهم سهولة في التحضير .

ومثال ذلك عند إضافة حبيبات من التيتانيوم وبكميات صغيرة إلى وفرة من البروم السائل، ويحترق الفلز بتوهج حراري، ويغلي البروم ويرجع البخار إلى وعاء التفاعل بواسطة مكثف مرجع .

والزيادة من البروم يمكن التخلص منها بالتقطير . وأما البروميدي المتبقي فيقطر تحت ضغط مخلخل . كما أن أيودي التيتانيوم (IV) يحضر بسهولة من تسخين التيتانيوم مع اليود تحت مرجع في مذيب من البنزين .

(ب) التفاعل المباشر مع هاليدات الهيدروجين :

تتفاعل العناصر الانتقالية مع هاليدات الهيدروجين عند درجات حرارية عالية للحصول على هاليد في حالة تأكسد منخفضة في المعادلات التالية مع ظروف تفاعلها :



(ج) من أكاسيد الفلز :

عندما لا يتوفر العنصر جاهزاً أو قد يكون غالي الثمن مقارنة بأوكسيده، عند ذلك يسمح للهالوجين بالتفاعل مع مزيج من أوكسيد الفلز والكربون، مثال ذلك :



والطريقة الأخرى هي أن يمرر رباعي كلوريد الكربون فوق الأوكسيد الساخن حتى يتفكك CCl_4 إلى كربون وكلور فوق درجة 400° .

ونجد أن بعض العناصر هاليدات تكون أوكسو وكذلك هاليدات ثنائية، ويحصل لهذه العناصر تلوّثات وذلك إذا استخدمت الأكاسيد كمواو أولية . وعليه، فكلورة مزيج من أوكسيد الفناديوم (V) والكربون تولد VOCl_3 و VCl_4 .



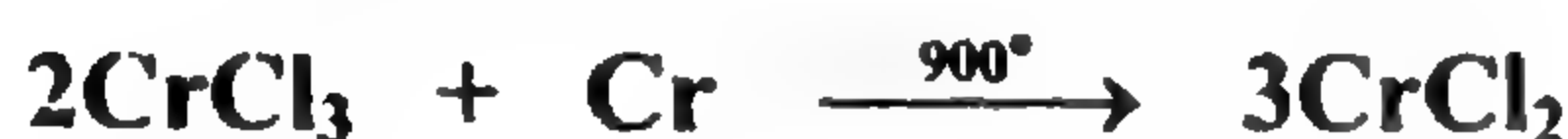
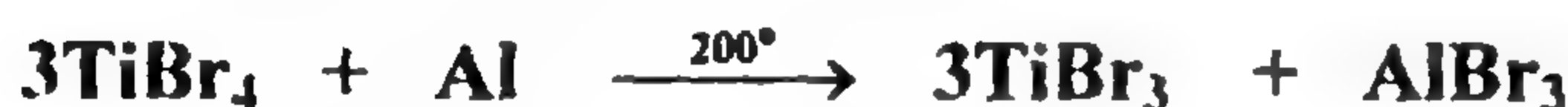
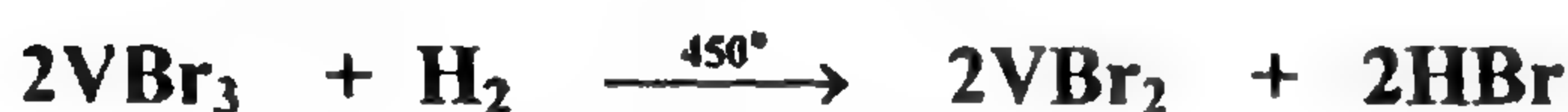
وبما أن كلا من VCl_4 و VOCl_3 سائل احمر داكن مع درجات غليان متشابهة فمن الواضح حدوث تلوّث كلوريد مع آخر . أما ما يقابل هذا من تفاعل البروم فالنواتجان سيكونان VOBr_3 و VBr_3 .



ولما كان كلا من VOBr_3 صلباً غير طيار وأسوداً نسبياً و VBr_3 سائلاً بنياً، لذا لا يحدث أي تلوث إذ يقطر VOBr_3 من المنطقة الساخنة ويتبقى VBr_3 ناتجاً مكثفاً على الأجزاء الباردة من أنبوب الاحتراق .

أختزال الهاليدات في حالة تأكسدها العالي :

تحضر هاليدات التيتانيوم والفناديوم والكروم في حالة تأكسدها المنخفض من أختزال هاليداتها العالية التأكسد، وتستخدم عوامل مختزلة مثل الهيدروجين والالمنيوم وكذلك العنصر ذاته كما يلي :



وتجري هذه التفاعلات في أنابيب مغلقة أي جزءاً من عمليات الأختزال بالهيدروجين ، والأنابيب الزجاجية من نوع ملائمة لغرض إجراء تفاعلات ذات درجات حرارية منخفضة مثلاً في تحضير TiBr_3 بينما يستخدم وعاء الغازات المضغوطة للتفاعلات التي يولد هاليد الفلز فيها ضغطاً بخارياً عالياً .

وعند تسخين هاليد عنصر إنتقالي تحدث أحياناً عملية اللاتاسب . والطريقة المفضلة لتحضير VCl_3 مثلاً هي من تسخين VCl_4 تحت مرجع البخار أي درجة الغليان 150° في جو خامل . ويتفكك السائل البني بلطف تاركاً ثلاثي الكلوريد البنفسجي اللون .



وفي هذا التفاعل تأكسد أيون الكلوريد إلى الكلور وأختزل الفناديوم (IV) إلى الفناديوم (III)، وهناك العديد من التفاعلات شبيهة بهذا مع الهاليدات في حالة تأكسد عالية، وعملية التأكسد والأختزال هذه هي بالطبع السبب في عدم ثبات مركبات مثل VCl_3 و VBr_4 و CrCl_6 وفيما يلي بعض الأمثلة على التفكك الحراري وهي :



تفاعلات الاستبدال :

عند تفاعل الفلور مع العناصر الإنتقالية الأخيرة تتكون فلوريدات أيونية تغلف سطح العناصر وبدورها تمنع استمرار التفاعل، ولقد لوحظ بأن تفاعلات الاستبدال في الغالب هي الطريقة المفضلة لتحضير الفلوريدات .

حيث يتفاعل هاليد آخر مع الفلور أو فلوريد الهالوجين أو فلوريد الهيدروجين، فالمواد الأولية الأيونية نستعمل في نظام الجريان (flow) . والهاليدات الأكثر تساهمية والطيارة تعامل في المحلول، ومن الأمثلة التي توضح تحضير الفلوريدات هي :



وتوجد تفاعلات استبدال مشابهة يمكن أستعمالها للهاليدات الأخرى، وأكثرها فائدة تلك التي يتم بواسطتها الحصول مباشرة على هاليد من أوكسيد

الفلز . والكواشف النموذجية التي تؤثر على هذا الاستبدال هي كلوريد
الثايونيل وثلاثي بروميد البورون وأيوريد الألمنيوم مثال ذلك :



من الهاليدات المشبعة :

إن أفضل طريقة لتحضير هاليدات هذه العناصر هي تحت ظروف
مائية، فليس من السهل سلب ماء التبلور لمائيات هاليد M^{3+} , M^{2+} تحت
ظروف حرارية دون حدوث تميؤه مثال ذلك :

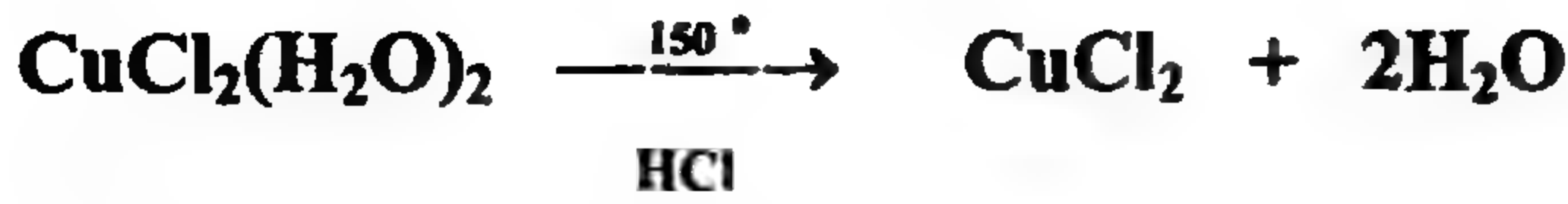


كما أن العناصر الواقعة في النهاية الأخرى من السلسلة الإنتقالية
الأولى وهي الحديد والكوبلت والنيكل والنحاس تكون هاليدات مائية في
المحلول المائي حيث يحصل منها على هاليدات لا مائية في أغلب الأحيان
وذلك بالتجفيف .

وبعض الأملاح المائية تحرر ماء التماسق عند تسخينها فوق 100°
تحت ضغط مخلخل وبالإمكان سحب ماء هاليدات المنجنيز (II) والحديد
(II) والكوبلت (II) والنيكل (II) بهذه الطريقة مثال ذلك :



وللتأكد من عدم حدوث تميؤه، يفضل عادة سلب ماء الهاليدات في
بخار من غاز هاليد الهيدروجين الجاف أو تسامي الهاليد اللامائي الخام في
جو من هاليد الهيدروجين .



أضافة إلى ذلك تستخدم طرق كيميائية أخرى لسلب الماء، فكلوريد الثايونيل أهمية مفيدة في ذلك، بتفاعله مع الماء يتولد نواتج طيارة فقط .



أما الطريقة القياسية للكلوريدات فهي معاملة لكلوريد المتمية مع وفر من كلوريد الثايونيل وعند الضرورة يسخن تحت مرجع بخاري، ويلاحظ فوران كلما أستمّر التفاعل مع الماء .

أن التحفظ من بخار الماء ليس ضرورياً أثناء عملية سلب الماء تحت الجو العتيادي لأن كلوريد الثايونيل يتفاعل مع الماء أسرع من تفاعله مع كلوريد الفلز اللامائي .

ولقد أستخدمت هذه الطريقة بنجاح لسلب ماء المركب $\text{MCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe})$ والمركب $(\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{cu})\text{MCl}_2 \cdot \chi\text{H}_2\text{O}$. أما عيوب هذه الطريقة فتمكن في صعوبة إزالة الآثار النهائية من كلوريد الفلز حتى بالتفريغ المستمر بوساطة خط التفريغ المخلخل، وتشمل العوامل الكيميائية المجففة الأخرى هاليدات الأستيل و $2,2^-$ ثنائي ميثوكسي بروبان .

ثانياً : تحضير النترات :

النترات اللامائية لعناصر الدورة الإنتقالية الأولى كانت غير معروفة قبل ما يقرب الخمسة عشر عاماً، وعملية التجفيف الحرارية للأملاح المائية لا يمكن أستعمالها لأن النترات تتجزأ قبيل عملية سلب الماء.

وكما يحدث في أملاح متعددة للعنصر الإنتقالي فلقد ثبت بأن عملية فصل النترات اللامائية شئ ممكن باستعمال مذيبات لا مائية، ورباعي أوكسيد ثنائي نتروجين هو المذيب النموذجي لتحضير نترات الفلز الذي يعاني تأيناً ذاتياً كما يلي :



يزداد هذا التأين بصورة بالغة إذا استخدم مذيب واهب مثل أسيتونتريل أو أسيتات الايثيل وفي مثل هذا المزيج المذيب ينوب فلز النحاس مع حدوث فوران كما يلي :



وتفصل النترات بوصفها مادة صلبة ذات لون ازرق - مخضر تركيبها $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ ؛ وعند تسخينها تحت ضغط مخلخل عند 120° تبقى نترات زرقاء اللون التي تختلف عن الملح المائي من حيث تساميتها تحت ضغط مخلخل عند 1200° .

وبالطريقة نفسها تحضر نترات المنجنيز (II) والكوبلت (II) باستخدام هذين الفلزين مادة أولية، ويعطي الفناديوم المركب $\text{VO}_2(\text{NO}_3)$ بالمعاملة نفسها والعناصر الأخرى من الدورة الإنتقالية الأولى لا تذوب في N_2O_4 أو في مخاليطه مع مذيبات واهبة .

ولهذا تستخدم طرق أخرى لتحضير نتراتهما، مثال ذلك عملية نوبان هاليد العنصر أو كربونيله . حيث تحضر نترات النيكل (II) بأضافة أسيتونيتريل إلى معلق من كلوريد النيكل (II) في N_2O_4 .



ويتم فصل النترات الناتجة 3MeCN ، $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ التي تذوب عند 170°C لتعطي الجير الأخضر $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

وتظهر العناصر الواقعة في مقدمة السلسلة الانتقالية الأولى، في حالات تأكسدها العالي، ميلاً لتكوين نترات الأوكسيد في تفاعلات هاليدات مع N_2O_4 ، ويكون كلوريد التيتانيوم (IV) المركب $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ مثلاً .

والمركب ذا نترات أعلى يمكن الحصول عليه عادة باستعمال خماسي أوكسيد ثنائي نتروجين بدلاً من N_2O_4 وهكذا يتفاعل أوكسيد الفناديوم (V) أو أوكسيد ثلاثي كلوريد مع N_2O_4 ، يولد أوكسيد ثلاثي النترات.



و عندما يضاف كربونيل الكربوم إلى المركب N_2O_5 في محلول رباعي كلوريد الكربون يتكون راسب أخضر من النترات .



وهذه النترات لا يمكن الحصول عليها بسهولة باستعمال N_2O_5 لصعوبة إذابة $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$ دون تفكك $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ، خماسي أوكسيد ثنائي نتروجين هو المركب اللامائي لحامض النتريك ويستطيع إزالة الماء من نترات الفلز المائية .

وتتحول نترات التيتانيوم (IV) المائية إلى $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ بتفاعلها مع N_2O_5 وبالتسامي عند 100°C تحت ضغط مخلخل تعطي النترات النقية .

ثالثاً : تحضير أملاح الأوكسو الأخرى :

أن أملاحاً كالكبريتات والفوسفات والأسيتات وغيرها مستقرة حرارياً أكثر من النترات لهذا يمكن الحصول عليها في أغلب الأحيان بالتجفيف الحراري للأملاح المتبلورة من المحلول المائي، مثال ذلك :



وتطبق هذه بصورة عامة، على أملاح العناصر الإنتقالية الأخيرة، أي من المنجنيز وإلى النحاس، والعناصر الإنتقالية الواقعة في المقدمة في حالات تأكسدها الأكثر تساهمياً تولد أملاحاً أكسو - أيونية سالبة مثال ذلك، ينتج TiOSO_4 و $\text{VO}(\text{OCOCH}_3)_2$.

وإذا أستخدمت المحاليل المائية في التحضير وذلك للحامضية العالية في أيونات $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$. وهكذا يجب ان استعمال منييات أو تفاعلات لا مائية، فمثلاً بالنسبة للكبريتات يستخدم حامض الكبريتيك أو ثلاثي أوكسيد الكبريت .



ومن الأفضل تحضير الخلايا في حامض الخليك، حيث إضافة كمية قليلة من الخلايا اللامائية لإزالة أية كمية من الماء في النظام، وعليه يحضر خلايا الفناديوم (III) من إذابة ثنائي بوريد الفناديوم (لا يتفاعل الفناديوم) في حامض الخليك .



رابعاً : تحضير الأميدات والأميدات والنتريدات :

كما أن المذيب المستعمل لتحضير الهيدروكسيدات هو الماء كذلك المذيب المستعمل للأميدات هو سائل الأمونيا (تنميه أميدات الفلز الإنتقالي في الماء)، وتتضمن الطريقة العامة للأميدات الفلز الإنتقالي إضافة كمية نسبية من أميد البوتاسيوم إلى ملح أمونيا الفلز الذائب، وبهذا تترسب الأميدات لكونها بوليمرية كالهيدروكسيدات مثال ذلك :



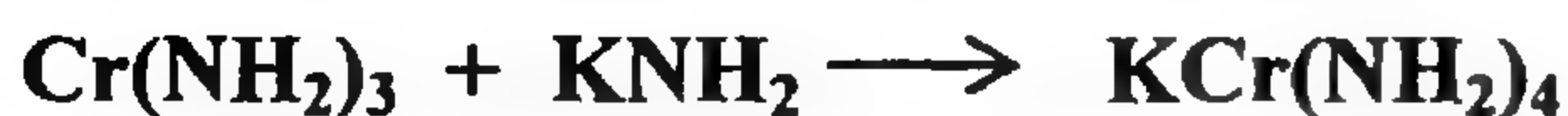
وتتولد الأميدات أحياناً من عملية التفاعل مع الأمونيا للمركبات التساهمية بالنسبة للعناصر الأولى من السلسلة الإنتقالية، وفي الغالب تحدث عملية التفاعل مع الأمونيا بصورة جزئية .



وأما الأميدات والنتريدات فتتولد عن التفكك الحراري للأميدات، مثال ذلك :



وتتولد النتريدات كذلك وبصورة مباشرة من إمرار مزيج من الأمونيا وهاليد فلز متطاير (مثل TiCl_4) فوق سلك دقيق متوهج . تسلك أميدات الفلز الإنتقالي سلوكاً أمفوتيرياً، عادة، في سائل الأمونيا وتذوب في وفر من قاعدة تكون إضافتها معقدات إميدو (amido-) أو إيميدو imido كما يلي :



" الأسئلة "

- 1- تكلم عن وجود واستخلاص العناصر الانتقالية .
- 2- وضح كيف يمكن استخلاص العناصر الانتقالية من الأكاسيد بالطرق الحرارية ؟
- 3- بين طريقة الاستخلاص من الهاليدات .
- 4- اذكر الطرق الكهربائية المستخدمة في استخلاص العناصر الانتقالية .
- 5- بين كيف يمكن تحضير مركبات العنصر الانتقالي ؟
- 6- اشرح طريقة التفاعل المباشر مع الهالوجينات لتحضير العنصر الانتقالي.
- 7- وضح التفاعل المباشر مع هاليدات الهيدروجين لتحضي العنصر الانتقالي.
- 8- اذكر مع الشرح بالمعادلات طريقة تحضير العنصر الانتقالي من أكاسيد الفلز .
- 9- اشرح كيفية اختزال الهاليدات في حالة تأكسدها العالي .
- 10- بين بالمعادلات والشرح تفاعلات الاستبدال في تحضير العنصر الانتقالي.
- 11- تكلم ن تحضير النترات اللامائية لعناصر الدورة الانتقالية الأولى ؟

الباب الرابع

كيمياء العناصر الانتقالية

الباب الرابع

كيمياء العناصر الانتقالية

مقدمة :-

تقع عناصر السلاسل الانتقالية القصيرة في دورات يبقى عدد الإلكترونات الغلاف الخارجي فيها لأغلب العناصر عند ns^2 ، بينما يستمر بناء الغلاف قبل الأخير $(n-1)d$ من ثمانية إلكترونات إلى ثمانية عشر إلكترونات والعناصر التي تشكل هذه السلاسل جنباً إلى جنب مع أعدادها الذرية كما بالجدول التالي :

3d:	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30
4d:	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48
5d:	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80

إن أغلفة d في عناصر Cu, Pd, Au مكتملة على حساب الإلكترونات ns . والإلكترونات d في هذه العناصر الثلاثة يمكن أن تشارك في التفاعلات الكيميائية . وفي عناصر Zn, Cd, Hg لا تشارك الإلكترونات d في تفاعلات كيميائية مميزة للعناصر الانتقالية ويمكن اعتبارها من هذه الناحية من العناصر الممثلة .

وجميع عناصر السلاسل الثلاث من الفلزات نجد هناك اتجاه عام في نقصان الصفة الكهروموجبية عبر كل سلسلة من العناصر ابتداءً من العنصر

الأول في كل سلسلة ونجد هنا عناصر هذه السلاسل حسب المجاميع والشرح القادم لكيمياء مجموعات العناصر الانتقالية لا يتطرق إلى مجموعة السكندريوم ، لأن عنصرين من عناصر هذه المجموعة هما La , Y يعزبان عن قرب إلى عناصر اللانثانات من حيث الوجود ومن حيث الخصائص الكيميائية .

ولهذا السبب سندرس عناصر هذه المجموعات مع اللانثانات . إن عناصر مجموعة السكندريوم بتركيبها الإلكتروني $(n-1)d^1ns^2$ تعطي كيمياء بسيطة بخلاف سلوك أغلب عناصر المجموعات الأخرى .

وعناصر مجموعة السكندريوم فلزات عالية الفعالية ومستعدة لفقدان جميع الإلكترونات التكافؤ الثلاثة لتعطي أيونات بحالة الأكسدة $3+$ التي تعد هي حالة الأكسدة الوحيدة لهذه العناصر . ومركباتها البسيطة أيونية في طبيعتها وهكذا فإن أوكسيداتها والتي تعد جميعها غير قابلة للذوبان تكون قاعدية تماماً .

وتزداد الصفة القاعدية فيها بزيادة حجم الأيون الموجب ابتداءً من Sc إلى La . وعلى الرغم من أن القليل معروف عن معقداتها، فهي في هذا المجال أضعف ميلاً لتكوين المعقدات من العناصر الانتقالية الأخرى .

ويبدو أنها غير قادرة على أستغلال مدارات d الداخلية لغرض تكوين المعقدات . وتتخفف قابلية تكوين المعقدات بزيادة حجم الأيون الموجب . وفيما يلي نلقي الضوء أولاً على ثبات حالات الأكسدة المختلفة وشرح العلاقات المتبادلة بينهما وكيفية تقرير هذه العلاقات .

ثبات حالات التأكسد :-

توجد العناصر الانتقالية بحالات تأكسد متعددة تختلف بعضها عن بعض بدرجات الثبات الترمودايناميكية . نعلم من القانون الثاني للديناميكا الحرارية أن التفاعلات التي تؤدي إلى نقصان في الطاقة الحرة ($\Delta G > 0$) يتم حصولها بصورة تلقائية .

ومن العلاقة $\Delta G = -nEF$ نستدل على حصول تفاعلات أكسدة - اختزال بصورة تلقائية عندما تكون $E > 0$. وتتصف حالة تأكسد معينة بعدم الاستقرار الديناميكي الحراري في إحدى الحالات الآتية :
أولاً : ميل العنصر لاختزال الهيدروجين من الماء .

ثانياً : ميل العنصر لأكسدة الماء (أكسدة الأكسجين من الماء) .

ثالثاً : ميل العنصر لمعاداة تجزؤ لانسبي $\text{disproportionation}$ يختزل الهيدروجين من الماء أو أيون الهيدرونيوم عند الظروف الآتية :

(أ) في محلول حامضي (IM)



(ب) في محلول متعادل



(ج) في محلول قاعدي



يتأكسد الماء (يتأكسد الأكسجين) في الماء أو أيون الهيدروكسيد
عند الظروف الآتية :

(أ) في محلول حامضي (IM)



(ب) في محلول متعادل



(ج) في محلول قاعدي



ونستخلص من هذه البيانات المعلومات الآتية :

(أ) في الوسط الحامضي :

إن أي عنصر جهد تأكسده $E > 0$ يستطيع أن يختزل الماء وأي
عنصر جهد اختزاله $E^\circ > 1.22$ يستطيع أن يؤكسد الماء .

(ب) في الوسط المتعادل :

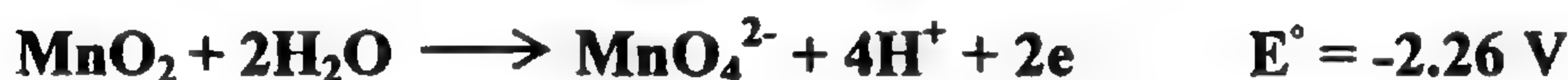
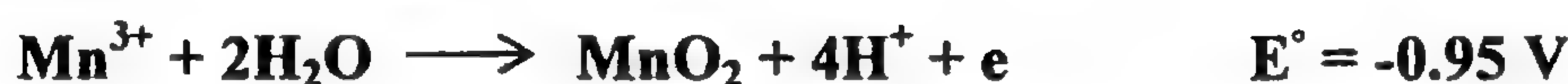
إن أي عنصر جهد تأكسده $E^\circ > 0.414$ يستطيع أن يختزل الماء
وأي عنصر جهد اختزاله $E^\circ > 0.185$ يستطيع أن يؤكسد الماء .

(ج) في الوسط القاعدي :

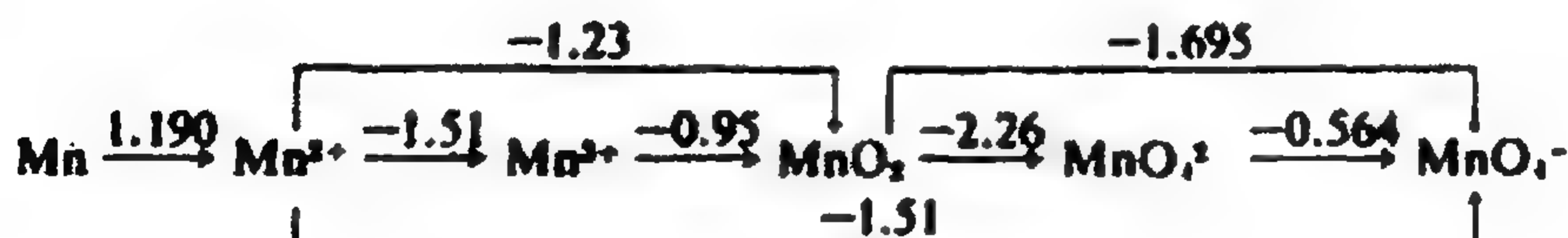
إن أي عنصر جهد تأكسده $E^\circ > 0.828$ يستطيع أن يختزل الماء
وأي عنصر جهد اختزاله $E^\circ > 0.401$ يستطيع أن يؤكسد الماء .

ومن المفيد هنا أن نلخص العلاقات بين حالات التأكسد بواسطة مخططات جهد تأكسد - اختزال . وأحدى الطرق المتبعة ترجع إلى لاتيـمر W.T.Latimer وسنشرحها هنا بدلالة الأشارات المعترف بها من قبل IUPAC .

فمثلاً في الوسط الحامضي لحالات تأكسد المنغنيز المختلفة أنصاف التفاعل الآتية :



وإذا ما أهملنا كتابة H_2O و H^+ و OH^- يمكن تلخيص المعلومات الواردة في المعادلات أعلاه بمخطط واحد وهو :



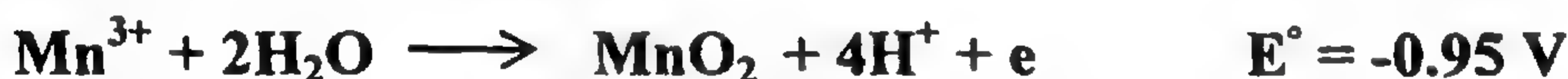
ومخططات من هذا النوع تعد ذات أهمية كبيرة في تلخيص كمية كبيرة من بيانات الديناميكا الحرارية حول حالات التأكسد المختلفة لعنصر معين . ومن المتفق عليه أن تدرج الفصائل من اليسار إلى اليمين حسب

تسلسل إزدياد حالة التأكسد، والأرقام المدرجة حسب هذا التسلسل تمثل جهود التأكسد . وإذا ما أريد قراءة الأرقام بعكس هذا التسلسل فتؤخذ بأشارة مغايرة وبذلك تمثل جهود الاختزال .

ونستطيع أن نستخلص من هذا المخطط المعلومات الآتية :

أولاً : السلوك الطبيعي للعنصر هو أن تأخذ قيم جهود التأكسد بالتناقص المنتظم من اليسار إلى اليمين . وبذلك فالعوامل المختزلة الجيدة تقع في يسار المخطط، والعوامل المؤكسدة الجيدة تقع في جهة اليمين . أما الفصائل المستقرة فتقع في المنطقة الوسطى .

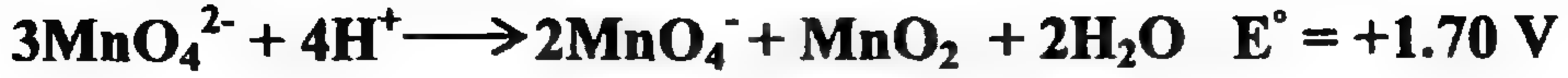
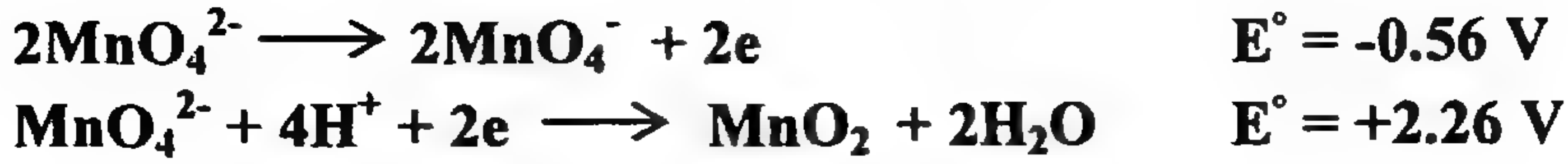
وإذا ما وقع انقطاع مفاجئ في التناقص التدريجي لجهود التأكسد ففي هذه الحالة يحصل التجزؤ اللانسبي . وفي مثالنا عن المنجنيز في الوسط الحامضي يلاحظ انقطاع مفاجئ عند Mn^{3+} وكذلك عند MnO_4^{2-} وهكذا يعاني هذان الأيونان تجزؤاً لا نسبياً . ففي حالة أيون Mn^{3+} يمثل التجزؤ اللانسبي بالمعادلات الآتية :



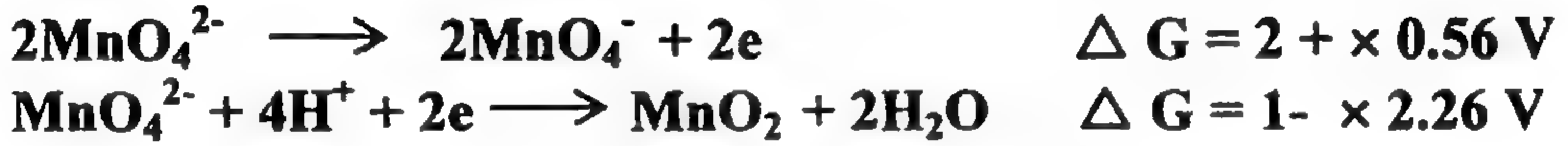
والمعادلة الأخيرة تشكل اختباراً لحصول التجزؤ اللانسبي ، أذ إن القوة الدافعة $E^{\circ} = +0.56V$ تجعل هذا التفاعل يحصل بصورة تلقائية ($E > 0$) أما بالنسبة لأيون المنجنات MnO_4^{2-} فتمثل عملية التجزؤ اللانسبي الاجمالية بالمعادلة الآتية :



وهي معادلة تنتج من المعادلتين الآتيتين :



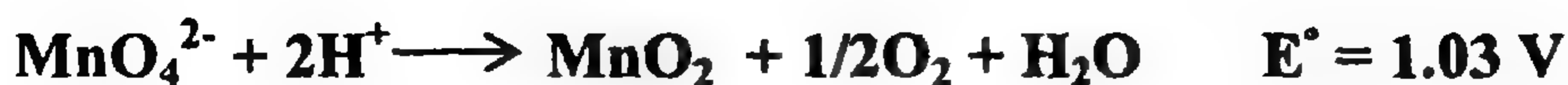
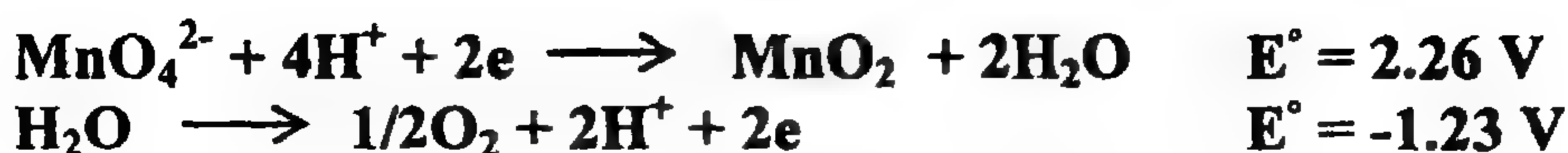
وهذه القوة الدافعة ($E^\circ = +1.70\text{V}$) تجعل هذا التفاعل يحصل بصورة تلقائية . وتغير الطاقة الحرة لهذه التفاعلات ($\Delta G < 0$) يؤكد أيضاً حصول التجزؤ اللانسبي بصورة تلقائية ،



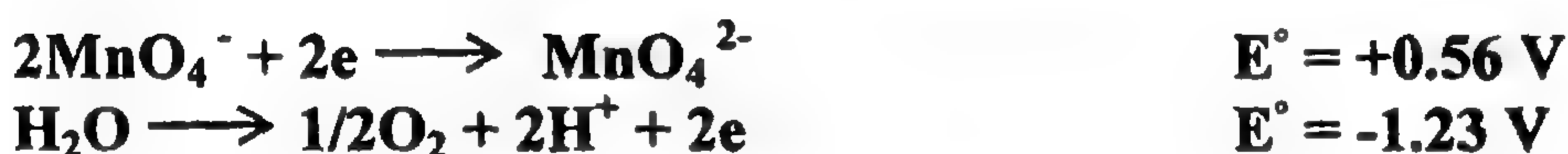
ثانياً : يلاحظ في هذا المخطط أن Mn° يتأكسد في الوسط الحامضي إلى Mn^{2+} حيث جهد تأكسد $\text{Mn}^\circ > 0$. ومعنى ذلك أن Mn° يستطيع أن يختزل الماء أو أن الماء يستطيع أن يؤكسد Mn° إلى Mn^{2+} في الوسط الحامضي .



ثالثاً : يلاحظ أن أيون المنجنات MnO_4^{2-} يستطيع أن يؤكسد الماء .



رابعاً : يلاحظ أن MnO_4^- لا يختزل إلى MnO_4^{2-} لأن جهد الاختزال $E^\circ > 1.23 \text{ V}$. ومعنى ذلك أن الماء في الوسط الحامضي لا يستطيع أن يختزل MnO_4^- إلى MnO_4^{2-} لأن جهد تأكسد الماء هو -1.23V بينما جهد اختزال MnO_4^- هو $+0.56\text{V}$.



يلاحظ إن جهد الاختزال الناتج لا يكفي لاكسدة الماء .

خامساً : يلاحظ أن أيون MnO_4^- يمكن أن يختزل في الوسط الحامضي إلى MnO_2 .



طائفة التيتانيوم :-

وهي الطائفة IVA وتشمل عناصر التيتانيوم والزركونيوم والهافنيوم . وتحتوي أغلفة تكافئها على أربعة إلكترونات تشغل $(n-1)d^2ns^2$. والجدول التالي يبين خصائص هذه العناصر .

بعض خصائص طائفة التيتانيوم

الخصائص	Ti	Zr	Hf
الكثافة (غم/سم ³)	4.49	6.52	13.13
درجة الانصهار (°م)	1725	2100	2300
درجة الغليان (°م)	3260	3600	5200
نصف القطر الأيوني M^{4+} (Å)	0.68	0.80	0.80
نصف القطر التساهمي (Å)	1.324	1.454	1.442
طاقة التأين (ev)			
الأول	6.83	6.835	5.5
الثاني	7.43	12.916	14.9
الثالث	28014	24.00	-
الرابع	43.24	33.8	
جهد التأكسد E° (ev) للتفاعلات			
$M(s) + 2H_2O \rightarrow MO_2 + 4H^+ + 4e$	0.86	1.43	1.57
$M(s) \rightarrow M(H_2O)^{4+} + 4e$	-	1.53	1.70
$Ti + H_2O \rightarrow TiO^{2+} + 2H^+ + 4e$	0.88		

وهذه الطائفة هي الطائفة الأولى للعناصر الانتقالية التي تظهر حالات تأكسد متغيرة . حالة التأكسد $4+$ هي حالة التأكسد القصوى وهي الأكثر استقراراً لجميع عناصر الطائفة .

وتوجد لها حالتا التأكسد $3+$ و $2+$ غير أنهما بسبب صفاتهما الاختزالية يتحولان إلى حالة التأكسد $4+$ ، ما عدا أيون $Ti(III)$ فهو ذو ثبات تؤهله للوجود في المحلول المائي .

ويلاحظ من الجدول السابق أن الطاقة اللازمة لإزالة الإلكترونات الأربعة عالية، ولذا يتوقع للمركبات البسيطة MX_4 أن تحتوي على صفات تساهمية . ولذا يتوقع للمركبات البسيطة MX_4 أن تحتوي على صفات تساهمية .

ويتوقع للرابطة M-O في الاوكسيدات (HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2) أن تكون ذات صفات أيونية عالية، لكن هذه الاوكسيدات ليست تامة القاعدية بل أنها اوكسيدات أمفوتيرية تزداد الطبيعة القاعدية فيها بزيادة العدد الذري .

ويلاحظ في الجدول أيضاً تشابه نصفاً قطري أيوني Zr^{4+} , Hf^{4+} وذلك مما يدل على وجودهما معاً في الطبيعة مما يجعل عملية فصلهما صعبة .

الغناصر :-

يوجد التيتانيوم بنسبة انتشار في قشرة الأرض مقدارها 0.42% غير أنه يصعب استخلاصه نظراً لوجوده مع صخور سليكاتية . ويوجد الزركونيوم بنسبة انتشار 0.02% . أما الهافنيوم فيشكل $4.5 \times 10^{-4}\%$ من قشرة الأرض .

والمعدن الرئيسي للتيتانيوم هو ثنائي أوكسيد معروف باسم روتيل **rutile** ، وكذلك مادة أخرى تمثل أوكسيداً ممتزجاً تركيبها $FeTiO_3$. والزركونيوم إضافة إلى وجوده كثنائي أوكسيد، يوجد في مادة أخرى تركيبها $ZrSiO_4$.

وللتيتانيوم خصائص تشبه خصائص الفولاذ وهو ذو أهمية صناعية كبيرة . ويتم الحصول عليه بصورة تجارية بهيأة إسفنجية من اختزال بخار رباعي كلوريده بواسطة صهيرة المغنيسيوم في محيط خامل $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$ ويمكن تحويل الهيئة الاسفنجية إلى كتلة صلبة وذلك بصهرها في محيط من الأرجون واستعمال قوس كهربائي .

كما أن طريقة تحضير التيتانيوم من اختزال TiO_2 بواسطة الكربون غير مجدية لأنها تؤدي إضافة إلى التيتانيوم إلى تكوين مركب آخر مستقر جداً وهو كربيد التيتانيوم . ويمكن أيضاً استعمال صهيرة الصوديوم كعامل مختزل .



ويحضر الزركونيوم بطريقة مشابهة .

ولا ينوب التيتانيوم في الأحماض المعدنية عند درجات الحرارة العادية، غير أنه يهاجم من قبل حامض الهيدروكلوريك الساخن مكوناً أيون Ti(III) ومحرراً الهيدروجين . أما حامض النيتريك الساخن فيؤكسده إلى TiO_2 . وليس للقواعد القلوية تأثير على التيتانيوم .

وهو يتحد مع الهيدروجين والنيتروجين مكوناً TiH_2TiN على التوالي . ولا يهاجم الزركونيوم من قبل حامضي الهيدروكلوريك والنيتريك، غير أنه قابل للذوبان في حامض الكبريتيك المركز الساخن وفي الماء الملكي . وأفضل منيب لهذه الفلزات ولمركباتها هو حامض الهيدروفلوريك .

وترجع هذه القابلية للذوبان إلى ميل هذه العناصر لتكوين الفلور وفي حالة التأكسد $4+$. تتفاعل هذه الفلزات مع الكربون ومع البورون عند درجات الحرارة العالية مكونة الكرييد MC والبرويد MB وهذه المركبات غير نسبية . تتصف هذه العناصر بكونها تقاوم التآكل بواسطة المحاليل الحامضية مثل $\text{FeCl}_3, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{S}$.

مركبات حالة التأكسد $4+$:-

الأوكسيدات :

الأوكسيدات MO_2 توجد في الطبيعة وهي ذات صفات امفوتيرية بصورة عامة . الأوكسيد TiO_2 ذو صفات حامضية أكثر منها قاعدية، في حين أن أوكسيدي الزركانيوم والهافنيوم تغلب عليها الصفات القاعدية .

ولا يتأثر TiO_2 بالأحماض المخففة ولكنه يتفاعل مع حامض الكبريتيك المركز مع منصره الكبريتات الحامضية والهيدروكسيدات أو كربونات الفلزات القلوية .

ونجد إن ZrO_2 وربما HfO_2 ، ما لم يحرقا جيداً ، يتوبان بسهولة في الأحماض المعدنية ولكن ليس بمحاليل الهيدروكسيدات القلوية كما إن الأوكسيدات المتميئة لهذه العناصر الثلاثة التي تحضر بإضافة محلول قلوي إلى أملاح الأيون M^{4+} . تعد قابلة للذوبان في الأحماض.

وأن تسخين المواد الناتجة يؤدي إلى أوكسيدات غير قابلة للذوبان . تذوب الأوكسيدات المتميئة في المحاليل القلوية المركزة لتعطي مركبات متميئة كمثال $\text{M}_2\text{TiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

الهيدروكسيدات :

لا توجد لهذه العناصر هيدروكسيدات بالصيغة $M(OH)_4$ ، لأن هذه العناصر في حالة التأكسد $+4$ تعاني تحللاً مائياً تاماً في المحلول المائي أو عند معاملتها مع المحاليل القلوية لتعطي أوكسيدات متميئة بيضاء غير قابلة للذوبان صيغتها $MO_2 \cdot xH_2O$.

والاوكسيد المتمي للـتيتانيوم قابل للذوبان في المحاليل القلوية، ومن المحاليل الناتجة يمكن فصل مركبات التيتانات ذات الصيغتين $M_2Ti_2O_5, M_2TiO_3$.

الهاليدات :

يكون التيتانيوم والزركونيوم سلسلة متكاملة من رباعي الهاليدات، وهي ذات شكل رباعي السطوح . تنتج رباعي الفلوريدات من تفاعل HF مع الكلوريدات .



وهذه الفلوريدات تعطي مركبات فلوريد معقدة مستقرة



أيون TiF_6^{2-} لا يقاوم التحلل المائي، إذ يتحول إلى $TiOF_4^{2-}$.

ويحضر رباعي الكلوريدات من إمرار الكلور فوق ثنائي الاوكسيدات المسخنة مع الكربون . والمركب $TiCl_4$ سائل عديم اللون، أما المركبين $ZrCl_4$ و $HfCl_4$ فهما في حالة صلبة ويتحللان مائياً .



كما إن كلوريدات وبروميدات وأيونات التيتانيوم والزركونيوم عبارة عن مركبات تساهمية وهى قابلة للذوبان في عدد المذيبات العضوية .

ويمتطيع رباعي هاليدات التيتانيوم أن يكون معقدات مستقرة نسبياً وخاصة مع ليجاندات واهبة للأوكسجين أو الهاليد، وكذلك مع ليجاندات مثل PEt_3 و NMe_3 . ومن أمثلة هذه المركبات المعقدة $[\text{TiF}_6]^{2-}$ (نو ثبات كبير) و $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ و TiCl_4 و $\text{TiCl}_4(\text{PEt}_3)_2$.

المركبات المعقدة :

إن رباعي الكيلات التيتانيوم مثل $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ غير مستقرة للغاية، غير إن وجود مجموعات ساحبة (مثل C_2H_5 , CF_3) أو وجود ليجاندات تتقبل الترابط π (مثل CO , PPh_3 أو bipy) يزيد كثيراً من ثبات هذه المركبات . ومن المركبات المستقرة هو المركب $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ والمركب $(\text{bipy})\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$.

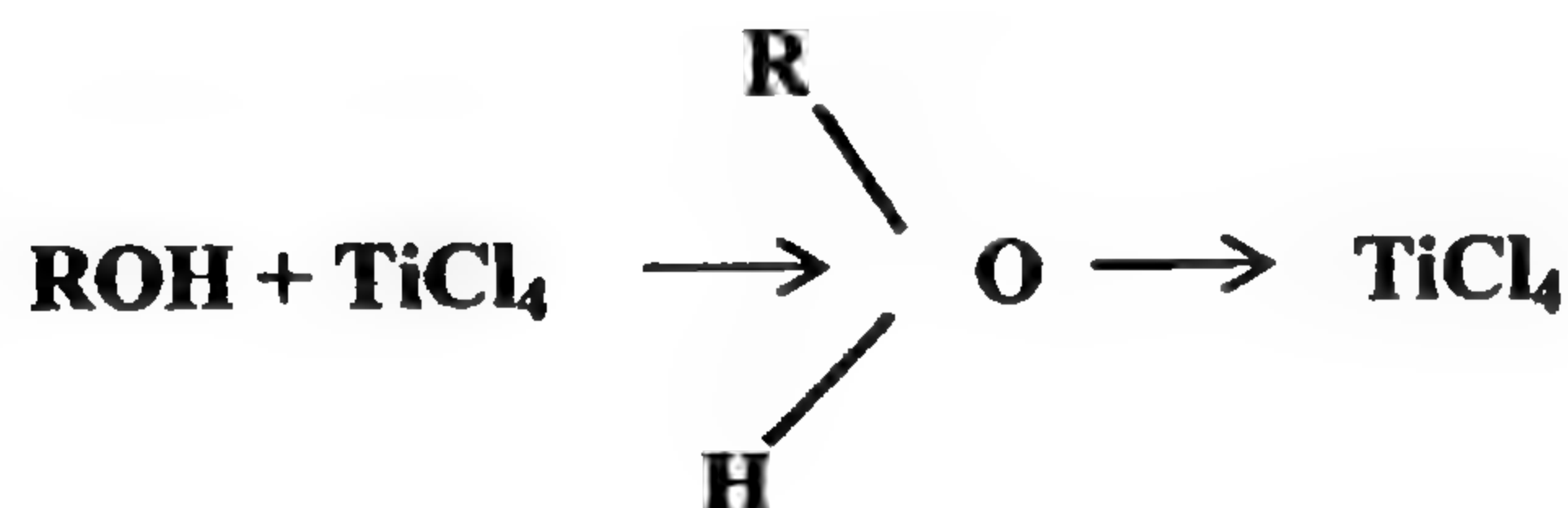
كما إن المعقدات الهاليدية للزركونيوم تشبه في كثير من الوجوه هاليدات التيتانيوم . ومعقدات الفلورو أقل استقراراً من مركبات التيتانيوم المماثلة، وأغلبها يتجزأ عند درجات حرارية عالية . ويعرف للزركونيوم مركبات تحتوي من ضمن ذرات فلور إلى ثماني ذرات لكل ذرة زركونيوم واحدة .

وصيغة خماسي الفلوريد هى $[\text{ZrF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{+1}\text{M}$ ، وسداسي الفلوريدات ذات تركيب ثماني السطوح $[\text{ZrF}_6]^{2-}$. وفي سباعي الفلوريد

$(M_3^I[ZrF_7])$ يتخذ الزركونيوم عدد التناسق 7 . وصيغة ثماني الفلوريد $M_2^{II}[ZrF_8]$ لم يعرف تركيبها . إلا أن الزركونيوم هنا يتخذ عدد التناسق 8 .

ونلاحظ في هذه المركبات المعقدة أن هذه العناصر تستطيع أن توسع عدد التناسق من 4 إلى 6 أو حتى إلى 8 في حالة معقدات فلوريد الزركونيوم . وهى بهذا تسلك سلوك حامض لويس .

وتبدي هذا السلوك أيضاً في تكوينها مركبات إضافة بآحادها مع مركبات أوكسجينية مثل الكحولات والايثرات كما بالمعادلة التالية :



مركبات حالات الأكسدة الضعيفة :

نجد أن فلزات هذه الطائفة جميعاً حالتاً للأكسدة $3+$, $2+$ ، غير أنهما تصبحان أقل استقراراً باستمرار ابتداءً من اللانثانوم إلى الهافنيوم . وتبين إن هاتين الحالتين لعنصري الزركونيوم والهافنيوم وكذلك حالة الأكسدة $2+$ لللانثانوم معروفة فقط في المركبات الصلبة . وحالة الأكسدة $3+$ لللانثانوم معروفة جيداً في المركبات الصلبة وكذلك في المحلول المائي .

واللانثانوم بحالة الأكسدة $3+$ أكثر قاعدية بكثير من حالة الأكسدة $4+$ وعلى العكس من $Ti(IV)$ يستطيع $Ti(III)$ من تكوين أملاح عادية للأحماض الأوكسجينية في أوساط مائية، وهذه الأملاح تشمل الفورمات

والخلاص والاكزالات والكبريتات . ويستطيع $Ti(III)$ أن يكون مركبات
الشب ذات الصيغة $M^I Ti^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

ومن بين مركبات التيتانيوم لحالة التأكسد $+3$ التي حضرت تشمل
أكسيده Ti_2O_3 وهاليداته TiX_3 . دالاً أن هذا الاوكسيد مادة مستقرة جداً
وخامل بالنسبة لجميع الاحماض ما عدا حامض الكبريتيك .

كما إن مركبات التيتانيوم المعروفة لحالة التأكسد $+2$ تشمل أكسيده
وكلوريد وايدوده فقط . ويحضر الاوكسيد TiO بأختزال ثنائي الاوكسيد
 TiO_2 مع عنصر التيتانيوم في الفراغ عند درجة حرارة 1600 مئوية .

وهذا الاوكسيد يذوب في حامض الهيدروكلوريك المخفف ليحرر
الهيدروجين ويكون $Ti(III)$. يحضر ثنائي الهاليد من ثلاثي الهاليد أما
بواسطة التحلل الحراري أو بواسطة الاختزال عند درجات حرارة عالية كما
بالمعادلة التالية :



كما يحضر من أختزال رباعي الهاليد بواسطة التيتانيوم نفسه .



وعند تسخين هذه الهاليدات تتجزأ إلى العنصر رباعي الهاليد . وهي تتأكسد
بسرعة في الهواء، وتفاعل مع الاحماض مع انطلاق الهيدروجين .

طائفة الفناديوم :-

وهي الطائفة VA وتشمل عناصر الفناديوم والنيوبيوم والتانتالوم
وتحتوي أغلفة تكافئها على خمسة إلكترونات تشغل $(n-1)d^3 ns^2$ ، ما عدا
النيوبيوم حيث يتخذ التركيب الإلكتروني $(n-1)d^4 ns^1$.

وليس لهذا الاختلاف في التركيب الالكتروني تأثير على كيمياء هذه
الطائفة وهذه العناصر تشكل المجموعة الثالثة للسلاسل الانتقالية القصيرة .
يبين الجدول التالي بعض خصائص هذه الفلزات :

بعض خصائص طائفة الفناديوم

الخصائص	V	Nb	Ta
الكثافة (غم/سم ³)	5.98	8.58	16.69
درجة الانصهار (°م)	1715	1950	3010
درجة الغليان (°م)	3500	5100	6000
M^{5+} (A°) نصف القطر الأيوني	0.59	0.70	0.70
(A°) نصف القطر التساهمي	1.224	1.342	1.343
(ev) طاقة التأين			
الأول	6.74	6.38	7.7
الثاني	14.65	13.895	
الثالث	29.7	24.2	
الرابع	48		
الخامس	65.2		
للتفاعلات (ev) جهد التأكسد			
$V + 4H_2O \rightarrow V(OH)^{4+} + 4H^+ + 5e$	0.253		
$2M + 5H_2O \rightarrow M_2O_5 + 10H^+ + 10e$	-	0.65	0.81
$V \rightarrow V^{2+} + 2e$	1.2	-	-
$Nb \rightarrow Nb^{3+} + 3e$	-	1.1	-

يمكن أن نستخلص من هذا الجدول الملاحظات الآتية :

أولاً : أن طاقة التأين الأول تقع ضمن المدى العادي لطاقة تأين العناصر الانتقالية .

ثانياً : يصعب باستمرار الحصول على حالات الأكسدة الأقل ابتداءً من الفناديوم إلى التانتالوم . فعلى سبيل المثال أن الاختزال بواسطة الخارصين والحامض . يحول $V(V)$ في المحلول المائي إلى $V(II)$ ويحول $Nb(V)$ إلى $Nb(IV)$ ، ولا يتأثر $Ta(V)$ بهذا الاختزال .

ثالثاً - أن جهود الأكسدة لم تعرف بصورة مضبوطة، لأن هذه العناصر تصبح خاملة بحيث يصعب الحصول على أقطاب عكسية . وعلى الرغم من أن هذه الجهود تقريبية وتظهر العناصر وكأنها عوامل مختزلة قوية، إلا إن هذه العناصر غير فعالة نحو الأحماض الباردة .

رابعاً - ومن ملاحظة أنصاف الأقطار الأيونية وجود انقطاع متميز بين خواص الفناديوم وخواص عنصريري النيوبيوم والتانتالوم اللذين يتشابهان، لكن هذا التشابه بينهما أقل وضوحاً من التشابه ما بين عنصريري الزركونيوم والهافنيوم .

خامساً - كما أن انصاف الاقطار الأيونية والتساهمية لعنصري Ta, Nb متشابهة، وتلك من إحدى نتائج الانكماش اللانثيدي . وهذه الظاهرة تفسر التشابه في كيمياء هذين العنصرين .

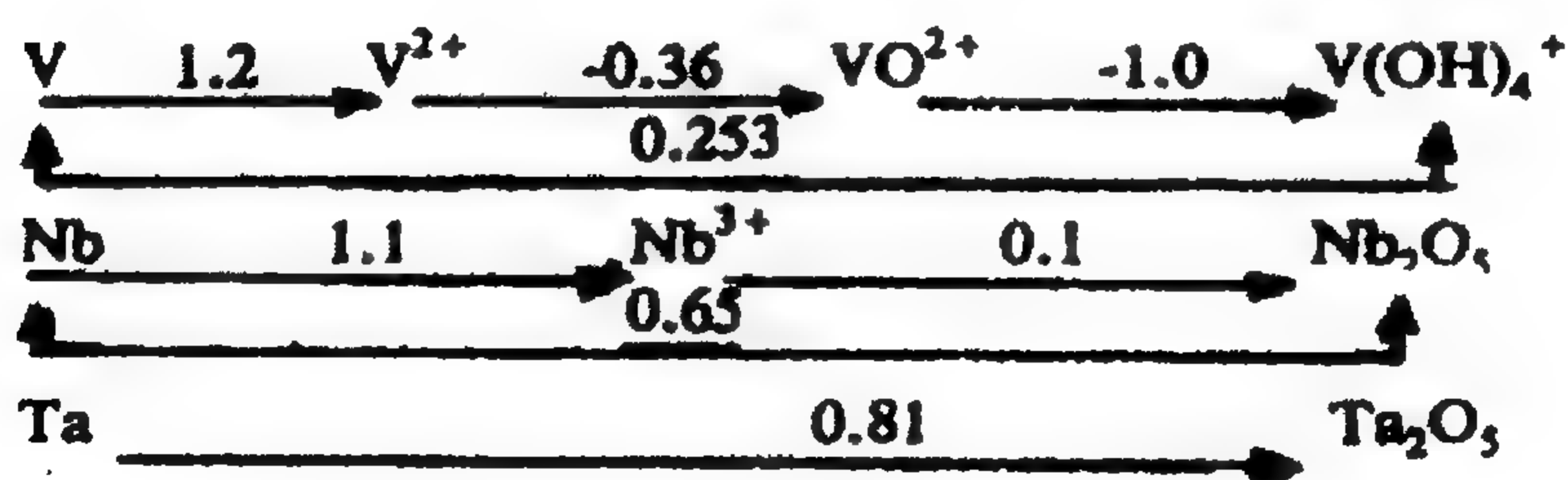
ألوان مركبات الفناديوم :

يعزى اللون الصفرة الذي يرافق حالة التأكسد $5+$ إلى حزمة نقل الشحنة لأن جميع مدارات d للفناديوم في هذه الحالة شاغرة، وتوصف حزمة نقل الشحنة بالانتقال الإلكتروني $M \rightarrow L$. واللون الأزرق لمركبات $V(IV)$ يعزى لانتقال الإلكترون الوحيد في مدارات d بين الحالتين ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$.

ونجد أن اللون الأخضر لمركبات $V(III)$ يرجع إلى المنخفض الموجود بين حزمتي الانتقال ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ و ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(P)$. أما اللون البنفسجي لمركبات $V(II)$ فيعزى بدرجة رئيسية للانتقال ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{2g}$.

مخطط حالات التأكسد :

نلخص العلاقات بين حالات التأكسد لهذه العناصر في المحلول الحامضي بالمخططات التالية :



كما إن اختزال $V(V)$ في محلول حامضي يعطي بالتعاقب VO^{2+} الأزرق، و V^{3+} الأخضر V^{2+} البنفسجي. ومن مخطط حالات التأكسد يتضح إن جميع حالات تأكسد الفناديوم في المحلول المائي مستقرة نحو التحلل اللانسبي.

وكما يتضح من هذا المخطط أن $V(V)$ عامل مؤكسد قوي، ويكفي عامل مختزل معتدل (مثل SO_2) لاختزاله إلى $V(IV)$ الذي يوجد بهيئة VO^{2+} في المحلول المائي .

ونجد إن حالة التأكسد $5+$ هي الأكثر شيوعاً في هذه الطائفة، فأضافة إلى خماسي الاوكسيد التي نلاحظها في هذه المخططات يكون Nb و Ta خماسي هاليدات مع جميع الهالوجينات . والفناديوم يكون VF_5 والاكسيد V_2O_5 والمركبين $VOCl_3$, $VOBr_3$.

وحالة التأكسد $4+$ مهمة في الفناديوم على نحو خاص، وهي تمثل بالهاليدين VCl_4 , VBr_4 ومركبات الفناديل $VOCl_2$ و $VOSO_4$ والاكسيد VO_2 . تم تشخيص الاوكسيدين NbO_2 , TaO_2 .

وتمثل حالة التأكسد $3+$ في الفناديوم بالاكسيد القاعدي V_2O_3 . وجميع ثلاثي هاليدات الفناديوم معروفة، كما إن الأيون $V(H_2O)_6^{3+}$ يوجد في المحلول المائي . وحالة التأكسد $3+$ أقل أهمية لعنصري Ta و Nb غير إن بعض ثلاثي هذين العنصرين معروف .

العناصر :-

عناصر هذه الطائفة نادرة الانتشار نسبياً في الطبيعة، وتبلغ النسب المئوية $1.5 \times 10^{-2}\%$, $2 \times 10^{-3}\%$, $2 \times 10^{-4}\%$ لوجودها على التوالي .

ويوجد الفناديوم في خامات كثيرة منها خام فاناديناييت $(3Pb_3(VO_4)_2PbCl_2)$ vanadinite وخام كارنوتايت $Carnotite (K(UO_2)VO_4 \cdot 3/2 (H_2O))$. ويوجد النيوبيوم والتانتالوم معاً دائماً في الطبيعة وأهم خاماتهما خام نيوبايت $Fe(NbO_3)_2$ niobite وخام

تانتالايت $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$. ويصعب الحصول على الفناديوم بصورة نقية وذلك بسبب فعاليته العالية عند الدرجات الحرارية العالية .

وبما إن أهم استعمالاً كمادة سبائكية في الفولاذ، يحضر عادة بهينة سبيكة مع الحديد بواسطة اختزال مزيج من خماسي اوكسيد الفناديوم واوكسيد الحديد بأستعمال فحم الكوك وقوس كهربائي .

ولكن تحضير عنصرى Ta , Nb فيتطلب فصلهما عن بعضهما أولاً عن خاماتهما لأنهما متشابهان، حيث يصهر الخام مع كبريتات البوتاسيوم ومعاملة الصهيرة الباردة مع حامض الهيدروفلوريك، وبأضافة فلوريد البوتاسيوم إلى محلول يحتوي على التركيز المناسب لحامض الهيدروفلوريك يحول النيوبيوم إلى $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$ والتانتالوم إلى $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$.

والمركب الأخير أقل ذوباناً من سابقه وبذلك يمكن إجراء عملية فصلهم بواسطة التبلور التجزيئي . ويمكن إجراء عملية الفصل بواسطة الاستخلاص المذيبى . ويحصل العنصرين من هذه المركبات بمثابة مساحيق ناعمة بواسطة التحلل الكهربائي للمعقدين $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$, $\text{K} [\text{NbF}_7]$.

وعلى الرغم من أن هذه العناصر لا يحصل عليها تغير في درجات الحرارة العادية إلا أنها تتفاعل مع أغلب اللافلزات بالتسخين، فمع الأوكسجين تكون الاوكسيدات M_2O_5 ، والفناديوم يكون أيضاً VO_2 . ومع النيتروجين تكون المركبات ذات الصيغة MN وهى مركبات خلالية .

ومع الهالوجينات يكون عنصراً Ta , Nb المركبات MX_5 ، لكن الفناديوم يكون المركبات VF_5 مع الفلور و VCl_4 مع الكلور و VBr_3 مع البروم و VI_3 مع اليود . وتتفاعل هذه الفلزات مع الكربون لتعطي كربيدات خلالية صيغتها MC أو M_2C .

وهذه الفلزات تمتص الهيدروجين، ونجد إن كمية الهيدروجين الممتص تعتمد على درجة الحرارة والضغط والهيدريدات الناتجة عبارة عن مركبات خلالية . كما يقاوم الفناديوم تأثير القلويات وجميع الأحماض غير المؤكسدة مثل حامض الهيدروكلوريك وحامض الكبريتيك المخفف ، باستثناء حامض الهيدروفلوريك .

ويذوب الفناديوم في حامض النايتريك وحامض الكبريتيك المركز والماء المالكي، والمحاليل الناتجة في عمليات الذوبان هذه تحتوي على الفناديوم بحالة الأكسدة +5 ممثلة بالصيغة VO^{3+} أو بالصيغة $V(OH)_4^+$.

ومقارنة بالفناديوم يعد عنصراً Ta, Nb أكثر خمولاً نحو تأثير الحوامض . فهما يهاجمان فقط من قبل حامض الهيدروفلوريك ليكونا معقدات الفلورو .



مركبات حالة الأكسدة +5 :

الأوكسيدات :

يحصل على خماسي أوكسيدات هذه الفلزات باتحاد العنصر المعين مع الأوكسجين عند درجة حرارة عالية، ويحصل عليها أيضاً بواسطة نزع الماء من أوكسيدات المتميئة، وخماسي أوكسيد الفناديوم يحضر بصورة خاصة من حرق مركب أمونيوم ميتافنادات $NH_4 VO_3$.

وتكون خماسي أوكسيدات هذه العناصر قليلة الذوبان في الماء، ومحاليلها الناتجة من عملية الذوبان هذه تعد ذات تأثير حامضي .

يذوب V_2O_5 في كلا المحلولين القاعدي القوي والحامضي القوي مكوناً في الأول مركبات الفنادات ومكوناً في الثاني املاح الاوكسي التي تحتوي على أيون VO^{3+} أو أيون $V(OH)_4^+$.

وخماسي أوكسيد عنصرى Nb, Ta أكثر مقاومة لتأثير الأحماض من خماسي أوكسيد الفناديوم، غير أنهما يذوبان في حامض الهيدروفلوريك . والفنادات والنيوبات والتانتالات هي مركبات لحالة التأكسد +5، وكيمياء هذه المركبات معقدة .

ولقد تمت دراسة الفنادات بصورة اشمل من المركبات المماثلة للفلزين الآخرين . توجد الفنادات بصورة عامة بمثابة أملاح للعناصر القلوية، وهي عديمة اللون عندما تكون نسبة العنصر القلوي إلى الفناديوم مساوية إلى واحد في الأقل، وملونة بلون أحمر أو قهوائي عندما تكون هذه النسبة اقل من واحد .

ويتم الحصول على الصنف الأول من محاليل قاعدية أو متعادلة وهي ممينة عموماً وتتخذ الصيغ M_3VO_4 (أورثوفنادات) و $M_4V_2O_7$ (ميثافنادات) . يمكن تمثيل الميثافنادات بصورة اصح بأحدى الصيغتين $M_6V_4O_{13}$ أو $M_4V_4O_{12}$. ويحضر كل مركب من هذه المركبات عند دالة حامضية معينة للمحلول .



الهاليدات :

تكون طائفة الفناديوم سلسلة من الهاليدات و الاوكسوهاليدات . توجد الهاليدات بمثابة مركبات جزيئية بسيطة . يكون الفناديوم خماسي فلوريد

الفناديوم VF_5 فقط، ومركبات أوكسوهاليدات البسيطة والمعقدة سهلة التكون من قبل الفناديوم .

ويتم الحصول على خماسي فلوريد الفناديوم من التجزؤ اللانسيبي لرباعي فلوريد الفناديوم ويجري هذا التفاعل في وعاء بلاتيني عند درجة حرارة 600 مئوية ومحيط خامل كما بالمعادلة التالية :



وينوب هذا الهاليد بحصول تفاعل في عدد من المذيبات العضوية مثل الايثر والكحول والتولوين، وهو حساس جداً للرطوبة معطياً VOF_3 .

كما يحضر خماسي فلوريد النيوبيوم من تفاعل تبادل الهالوجين بين فلوريد الهيدروجين وخماسي كلوريد النيوبيوم . أما خماسي بروميد النيوبيوم فيحضر بالتفاعل المباشر بين الفلز وبخار البروم . وتستعمل طرق مماثلة لتحضير هاليدات التانتالوم . إن هاليدات العنصرين الاخيرين تتحلل مائياً بسهولة معطية أوكسيداتهما المتميئة .

ولقد بينت دراسات الحود الالكتروني أن خماسي كلوريد وخماسي بروميد النيوبيوم في حالتهمما البخارية يتخذان شكل ثنائي الهرم المثلثي . وتتحد خماسي فلوريدات هذه الفلزات الثلاثة مع أيون الفلوريد مكونة معقدات أنيونية ، كما يلاحظ في معقدات الفلوريد الحاصلة في المحلول المائي، أنها مركبات أوكسوفلوريدات بالنسبة لعنصر الفناديوم .

ومركبات اوكسوفلورات هي مزيج من مركبات أوكسوفلوريدات وفلوريدات معقدة وتعد المركبات الأولى أكثر استقراراً، ومركبات التانتالوم

النتيجة تشبه مركبات النيوبيوم غير أن ثبات الفلوريدات المعقدة أكبر من ثبات الأوكسوفلوريدات ولا يمكن تحضير معقد سداسي فلوريد الفناديوم VF_6^- في المحلول المائي . غير أنه يحضر في مذيب ثلاثي فلوريد البروم من تفاعل NCl_3 وكلوريد البوتاسيوم .

تتخذ معقدات الفلوريد لعنصر النيوبيوم، الصيغتين $M_2^I NbF_7$, $M^I NbF_6$ (حيث M هو عنصر قلوي) ويحصل على هذه المركبات من معقدات أوكسوفلوريدات من خلال تفاعلها مع حامض الهيدروفلوريك .

وتمة طريقة أفضل للحصول على هذه المعقدات تحول دون التلوث بمركب الأوكسوفلوريد، تتضمن اتحاد فلوريد العنصر القلوي مع خماسي فلوريد النيوبيوم في مذيب فلوريد الهيدروجين .

يتم التحكم بصيغة المركب المعقد الناتج من استعمال نسب المواد المتفاعلة اللازمة . في مركبات $M_2 NbF_7$ يتخذ النيوبيوم عدد التناسق 7 ويتخذ المركب شكل الموشور الثلاثي ويقع أيون الفلوريد السابع قرب مركز احد وجوه هذا الشكل .

ووجد إن المعقدات الفلوريدية لعنصر التانتالوم توجد بثلاث صيغ هي $M^I TaF_6$ و $M_2^I TaF_7$ و $M_3^I TaF_8$ ويتخذ التانتالوم في هذه المركبات اعداد التناسق 6,7,8 على التوالي. كما إن مركبات عدد التناسق 7 هي الأكثر شيوعاً . وطريقة تحضير هذه المركبات عموماً تشمل تفاعل خماسي الفلوريد مع حامض الهيدروفلوريك .

الأوكسوهاليدات :

أمكن الحصول على أوكسوهاليدات بسيطة لعنصري V, Nb صيغتها MOX_3 (حيث Br و Cl و F = X) والعنصر Ta لا يكون مركبات .

ويحضر أوكسو ثلاثي فلوريد الفناديوم $VOF_3(V)$ من تفاعل أوكسو ثلاثي كلوريد الفناديوم (V) مع حامض الهيدروفلوريك المركز . أو يحضر من أكسدة فلوريد الفناديوم بواسطة الاوكسجين الجزيئي عند درجات حرارية عالية كما بالمعادلة :



ويحضر المركبان $VOCl_3$, $VOBr_3$ من هلجنة اوكسيد الفناديوم (III) كما بالمعادلة :



كما يحضر من تفاعل خماسي الاوكسيد مع الهالوجين بوجود الكربون كما يلي :



والمركب VOF_3 مادة صلبة، والمركبان $VOCl_3$ و $VOBr_3$ يوجدان في الحالة السائلة، وهذه المركبات تتحلل بسهولة في الماء لتعطي خماسي الاوكسيد، والمركب $VOBr_2$ غير مستقر حرارياً كما يلي :



والشكل الذي تتبناه جزيئات هذه المركبات هو رباعي السطوح المنحرف ، ويحضر المركبان $NbOF_3$, $NbOCl_3$ بنفس طريقة تحضير

المركبات المماثلة للفانديوم . وهذان المركبان يتحللان أيضاً في الماء مكونين خماسي الاوكسيد .

وأمكن الحصول على اعداد كبيرة من معقدات اوكسو هالو لهذه العناصر . الفناديوم يكون المعقدات $M_2VO_2F_3$, $MVOF_5$, $MVOF_4$ والنيوبيوم يكون المعقدات M_4NbOF_7 , M_3NbOF_6 , M_2NbOF_5 . والتانتالوم يكون المعقدات M_3TaOF_6 .

مركبات حالة التأكسد +4 :-

نعرف هذه الحالة للفناديوم بصورة جيدة، وتتكون بسهولة بواسطة الاختزال المعتدل لحالة التأكسد +5 . كما إن الاوكسيد VO_2 يحضر من خماسي الأوكسيد V_2O_5 بعدة طرق ومن أكثرها شهرة هي عملية الصهر مع حامض الاوكزاليك .

وهذا الأوكسيد قابل للذوبان في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي . فتفاعله في محلول حامضي يعطي محاليل زرقاء تحتوي على الأيون VO^{2+} وتفاعله في محلول قاعدي يؤدي إلى تكون فنادات (IV) صيغتها $M_2^IVV_4O_9$.

وهناك فنادات أخرى تشتق من حالة التأكسد +4 وهي $M^{II}VO_3$ و $M_3^{II}VO_5$ ، وهذه المركبات تحضر من التفاعل الحاصل بين VO_2 وأوكسيدات العناصر القلوية عند درجات حرارة عالية .

ويكون الفناديوم رباعي فلوريد كلوريد الفناديوم ويحصل على المركب الأول من المركب الثاني وذلك بالتفاعل مع فلوريد الهيدروجين عند درجات الحرارة العادية كما بالمعادلة التالية :



أما رباعي كلوريد الفناديوم VCl_4 فيحضر بطرق مختلفة منهما من تفاعل خماسي أوكسيد الفناديوم مع رباعي كلوريد الكربون . ولهذه المركبات تركيب رباعي السطوح، وهى مركبات تتحلل في الماء معطية أوكسوهاليدات فناديوم (IV) كما يلي :



يعرف للفناديوم جميع هذه الأوكسوهاليدات باستثناء VOI_2 . ونجد إن أغلب معقدات حالة التأكسد $4+$ للفناديوم هى معقدات الفناديل $Vanadyl$ وهى تحتوي على الأيون الموجب VO^{2+} . وأغلب هذه المعقدات ذات طبيعة أنيونية وقليل منها ذات صفات أيونية .

والأمثلة على النوع الأول هى $K_2[VO(SO_4)]$ ، $K_2[VOF_4](NH_4)_2$ ، $[VO(C_2O_4)]$ ،

والمثال على المركبات المتعادلة هو المعقد الناتج مع أسيتيل اسيتون .
ويذكر عن هذه المعقدات عموماً إنها أقل استقراراً بكثير من المركبات المماثلة للفناديوم في حالة التأكسد $5+$.

كما إن المركب المعقد المستقر نسبياً الذي يكونه فناديوم (IV) والذي لا يحتوي على الأيون الموجب VO^{2+} هو المعقد $K_2[VCl_6]$ الذي يحضر من تفاعل كلوريد البوتاسيوم ورباعي كلوريد الفناديوم في مذيب ICl (احادي كلوريد اليود) .

مركبات حالة التأكسد $3+$:-

أن حالة التأكسد هذه مهمة لعنصر الفناديوم . وأوكسيده V_2O_3 ذو صفات قاعدية، وهو يذوب في الأحماض مكوناً أملاحاً تحتوي على

أيون V^{3+} أو أول أكسيد الكربون عند درجة حرارة عالية . يتأكسد هذا الأكسيد ببطء بواسطة الهواء البارد متحولاً إلى الأكسيد VO_2 . ويزوب V_2O_3 في حامض الهيدروكلوريك مكوناً الاملاح المتفقة .

ويكون الفناديوم (III) سلسلة متكاملة من ثلاثي الهاليدات . وجميعها مواد صلبة . يحضر VF_3 بأمرار بخار HF فوق VCl_3 بدرجة حرارة 600 مئوية . أو بتسخين VF_4 في احماض النيتروجين حيث يتجزأ VF_4 إلى VF_3 و VF_5 ويحضر VCl_3 من تسخين مسحوق الفناديوم منع ICl . أو بتسخين VCl_4 في جو النيتروجين بدرجة حرارة 150 مئوية .

ويحضر VBr_3 بأمرار البروم فوق كربيد الفناديوم بدرجة حرارة 600 مئوية . أو من معاملة مسحوق الفناديوم مع البروم عند درجة حرارة 40 مئوية . ويحضر بهذه الطريقة أيضاً المركب VI_3 كما بالمعادلة التالية :



ويعرف لعنصري Nb , Ta ثلاثي الهاليدات $NbCl_3$, $TaBr_3$, $TaCl_3$, $NbBr_3$. يحصل على ثلاثي هاليد من التجزؤ اللانسبي لرباعي الهاليد . ويمكن تحضير $NbCl_3$ أيضاً من اختزال $NbCl_5$ بواسطة الهيدروجين بدرجة حرارة 400 مئوية كما يلي :



وتتصف ثلاثي هاليدات الفناديوم بأستثناء VF_3 ، بكونها مواد متميعة وجيدة الذوبان في الماء وفي المذيبات العضوية، وجميعها تكون هاليدات مثل $[V(H_2O)_6]Cl_3$ أما VF_3 فهو لا يذوب في الماء أو في المذيبات العضوية . يتصف المركب VCl_3 بتجزؤه

اللائسبي عند التسخين على VCl_2 و VCl_4 أما VI_3 فيتجزأ إلى I_2 , VI_2 .

ويعرف للفناديوم المركبان $VOCl$ و $VOBr$ ، إذ يحضر المركب الأول تسخين $VOCl_2$ مع الهيدروجين، ويحضر المركب الثاني بتسخين $VOBr_2$ في الفراغ . والمركب $VOCl$ بطيء الذوبان في الماء لكنه يذوب بسرعة في حامض النيتريك . والمركب $VOBr$ يوجد بهيئة بلورية بشكل ثماني السطوح . وتتجزأ هذه البلورات في الفراغ عند درجة حرارة 480 مئوية معطية V_2O_3 , VBr_3 .

ويبدو أن معقداته الكاتأيونية تتكون مع ليجاندات تهب الإلكترونات من خلال الاوكسجين أو النيتروجين . فالمعقد $[V(NH_3)_6]^{3+}$ يتكون من تفاعل VBr_3 , VCl_3 في سائل الامونيا .

والمحلول المائي يحتوي على الأيون المعقد $[V(H_2O)_6]^{3+}$. ويحصل على هذا الأيون عند بلورة VCl_3 من المحلول المائي . إن المركب $[V(NH_3)_6]Cl_3$ يتأكسد بواسطة الاوكسجين الرطب كما بالمعادلة التالية :



ويكون الفناديوم معقداً متعادلاً بأتحاده مع اسيتيل اسيتون $[Vacac)_3]$ كما يكون معقداً صيغته $[VF_3(H_2O)_3]$. ويحضر المركب الأخير من اذابة V_2O_3 في حامض الهيدروفلوريك أو من اختزال V_2O_5 بواسطة محلول حامض الهيدروفلوريك .

والمعقدات الانيونية كثيرة . ومن أشهرها الفلوريدات . إذ لوحظ إن العناصر القلوية تعطي معقدات فلوريدية صيغتها

المركبات والمركبات المماثلة ثمانية السطوح . $K[VF_4(H_2O)_2]$, $K_2[VF_5(H_2O)]$, $K_3[VF_6]$ وأشكال هذه

وإضافة إلى هذه المعقدات يكون الفناديوم المعقد $K_3[V(CN)_6]$ وذلك بترسيبه عند اضافة الكحول إلى مزيج يحتوي على محلولي KCN , VCl_3 . الفناديوم في هذه المركبات يستعمل المدارات الهجينة d^2sp^3 . أي إن هذه المعقدات تعد من نوع ذات المدار الداخلي .

مركبات حالة التأكسد +2 :-

هذه الحالة هي الأقل استقراراً من جميع حالات التأكسد السابقة ولجميع عناصر هذه الطائفة . وهذه الحالة معروفة جيداً بالنسبة للفناديوم، حيث تتصف المركبات الناتجة بأنها عوامل مختزلة قوية جداً .



وتحدث حالة التأكسد هذه من اختزال محلول حامضي يحتوي على أيون V^{5+} وذلك بواسطة الزنك . الهيئة المختزلة الناتجة توجد بهيئة الأيون $V(H_2O)^{2+}$. وتكون حالة التأكسد +2 للفناديوم ذات قدرة اختزالية عالية فهي تتأكسد بواسطة الماء محررة الهيدروجين يكون الفناديوم مركبات بسيطة مثل VSO_4 .

ويوجد هنا المركب متحداً مع سبع جزيئات ماء تبلور . ويحصل على هذا المركب من محلول للفناديوم في محلول لحامض الكبريتيك . كما توجد للفناديوم في حالة التأكسد +2 املاح مزدوجة يكونها باتحاد مع كبريتات الفلزات القلوية صيغتها $M_2^I SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$.

وبجانب هذه المركبات هنالك مركبات بسيطة أخرى . ويحضر
أوكسيد الفناديوم VO بتسخين مسحوق الفناديوم مع V_2O_3 أو V_2O_5 عند
درجة حرارة 1750 مئوية . وهو يتجزأ لا نسبياً عند تسخينه في الفراغ إلى
 V_2O_3 والفناديوم .

ويوجد ثنائي كلوريد الفناديوم VCl_2 بهيأة صفائح رقيقة ذات لون
أخضر فاتح . وهو مادة غير متطايرة، يحضر بإمرار تيار من غاز
النايتروجين على VCl_3 في درجة حرارة 800 مئوية حيث يعاني المركب
الأخير تجزؤاً لا نسبياً كما يلي :



ويمكن تقطير المركب المتطاير VCl_4 من مزيج المادتين
النااتجتين . المركب VCl_2 عامل مختزل قوي . فهو يستطيع أن
يختزل CO_2 كما يلي :



ولقد حضر المركبان VBr_2 ، VI_2 ، الأول من اختزال VBr_3 والثاني
من اختزال VI_3 .

ويكون الفناديوم بحالة التأكسد +2 معقدات أنيونية ومعقدات
كاتأيونية . فالمعقد الكاتأيوني $[V(H_2O)_6] SO_4 \cdot H_2O$ يوجد بهيأة
بلورات بنفسجية ، ويحصل عليه من اختزال محلول V_2O_5 في حامض
الكبريتيك بواسطة الصوديوم أو ملح الزنك .

والمعقد الانبوني $K_4 [V(CN)_6] \cdot 3H_2O$ مركب بلوري أصفر
غامق يسهل أكسدته بواسطة الهواء. يحضر من إضافة محلول

سيانيد البوتاسيوم الي المحلول الذي يحدث عليه بأختزال خلاات الفناديوم (III) بواسطة ملغم البوتاسيوم . ويمكن ترسيب بلورات المركب الناتج بإضافة الكحول إلى مزيج التفاعل .

طائفة الكروم :-

وهي الطائفة VIA وتشمل عناصر الكروم والموليبدنيوم والتنجستن . تحتوي اغلفة تكافئها على ستة الكترونات تشغل $(n-1)d^5 ns^1$ ماعدا التنجستن الذي يتخذ التركيب الالكتروني $(n-1)d^4 ns^2$ لغلاف تكافئه. وهذه العناصر تشكل المجموعة الرابعة للسلاسل الانتقالية القصيرة . يبين الجدول التالي بعض خصائص هذه الفلزات .

نستخلص من هذا الجدول الملاحظات الآتية :

1- يختلف الكروم عن بقية فلزات طائفته نيكونية حالتي التأكسد $2+$ و $3+$ وأن حالة التأكسد $2+$ للكروم ذات قدرة اختزالية عالية جداً .

2- بغض النظر عن التركيب الالكتروني المختلف لعنصري W, Mo فإن نصفي قطريهما الايونيين متساويان تقريباً . وبذلك يكون لهذين العنصرين بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية المشتركة ..

3- تعد درجات انصهار هذه العناصر وخاصة التنجستن أعلى من درجات انصهار بقية العناصر الانتقالية في كل سلسلة .

بعض خصائص طائفة الكروم

الخصائص	Cr	Mo	W
الكثافة (غم/سم ³)	7.2	10.2	19.1
درجة الانصهار م° (°C)	1830	2600	3400
درجة الغليان م° (°C)	2300	4800	6000
نصف القطر الأيوني M ⁶⁺ (Å)	0.52	0.62	0.65
نصف القطر الأيوني M ⁴⁺ (Å)	0.55	0.68	0.68
نصف القطر التساهمي (Å)	1.172	1.291	1.299
طاقة التأيين (ev)			
الأول	6.764	7.131	7.98
الثاني	16.49	15.72	
الثالث	31		
الرابع	50	6.38	
الخامس	73	13.895	
السادس		24.2	
جهد التأكسد (ev) للتفاعلات			
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2e$	0.91		
$\text{M} \rightarrow \text{M}^{3+} + 3e$	0.74	0.2	0.11
$2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12e$	0.295		
$\text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 6e$		0.0	
$\text{W} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$			0.12
$\text{W} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO} + 6\text{H}^+ + 6e$			0.09

4- حالة التأكسد $6+$ للكروم ذات قدرة تاكسيدية عالية أما بالنسبة لعنصري W و Mo فهي مستقرة جداً . وحالات التأكسد $2+$, $3+$ للكروم حالات تأكسده أهمية .

على ضوء حالة التأكسد $6+$ القصوى لعناصر هذه الطائفة، تعد الأوكسيدات MO_3 ذات صفات حامضية تامة ولا توجد مركبات كاتأيونية تحتوي على هذه الفلزات بحالة التأكسد هذه .

تميل هذه الفلزات وبخاصة W, Mo لتكوين مركبات بوليميرية لحالة التأكسد $6+$. إن حالتى التأكسد $4+$, $5+$ للكروم أقل شهرة من بقية حالات التأكسد .

وعلى ضوء حالتى التأكسد $2+$, $3+$ للكروم تعد الأوكسيدات المشتقة من الحالة الأولى ذات صفات قاعدية تامة والأوكسيدات المشتقة من الحالة الثانية ذات صفات أمفوتيرية . يستطيع الكروم في هاتين الحالتين ان يكون مركبات متميئة بسيطة .

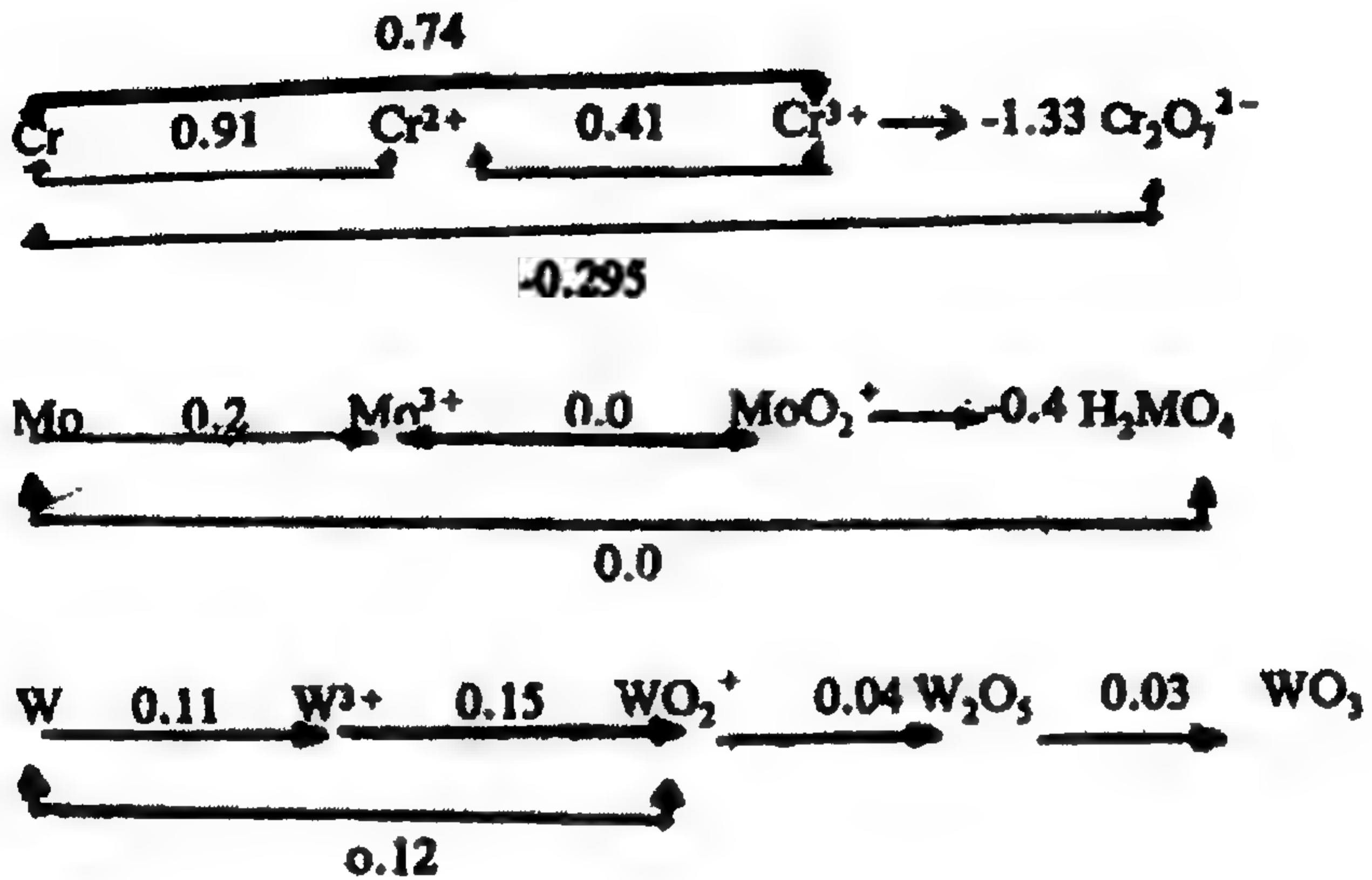
ونجد في حالة التأكسد $2+$ يعد الكروم عاملاً مختزلاً قوياً في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي . وفي حالة التأكسد $3+$ تعد مركبات الكروم في الوسط الحامض هي الأكثر استقراراً . ويستطيع الكروم من خلالها ان يكون مركبات معقدة مستقرة كاتأيونية وأنيونية .

كما إن حالات التأكسد الأخرى لعنصري W و Mo تشمل $2+$, $3+$, $4+$, $5+$ ولا يكون هذان العنصران بحالات التأكسد هذه مركبات كاتأيونية بسيطة باستثناء الأيون $Mo(H_2O)_6^{3+}$.

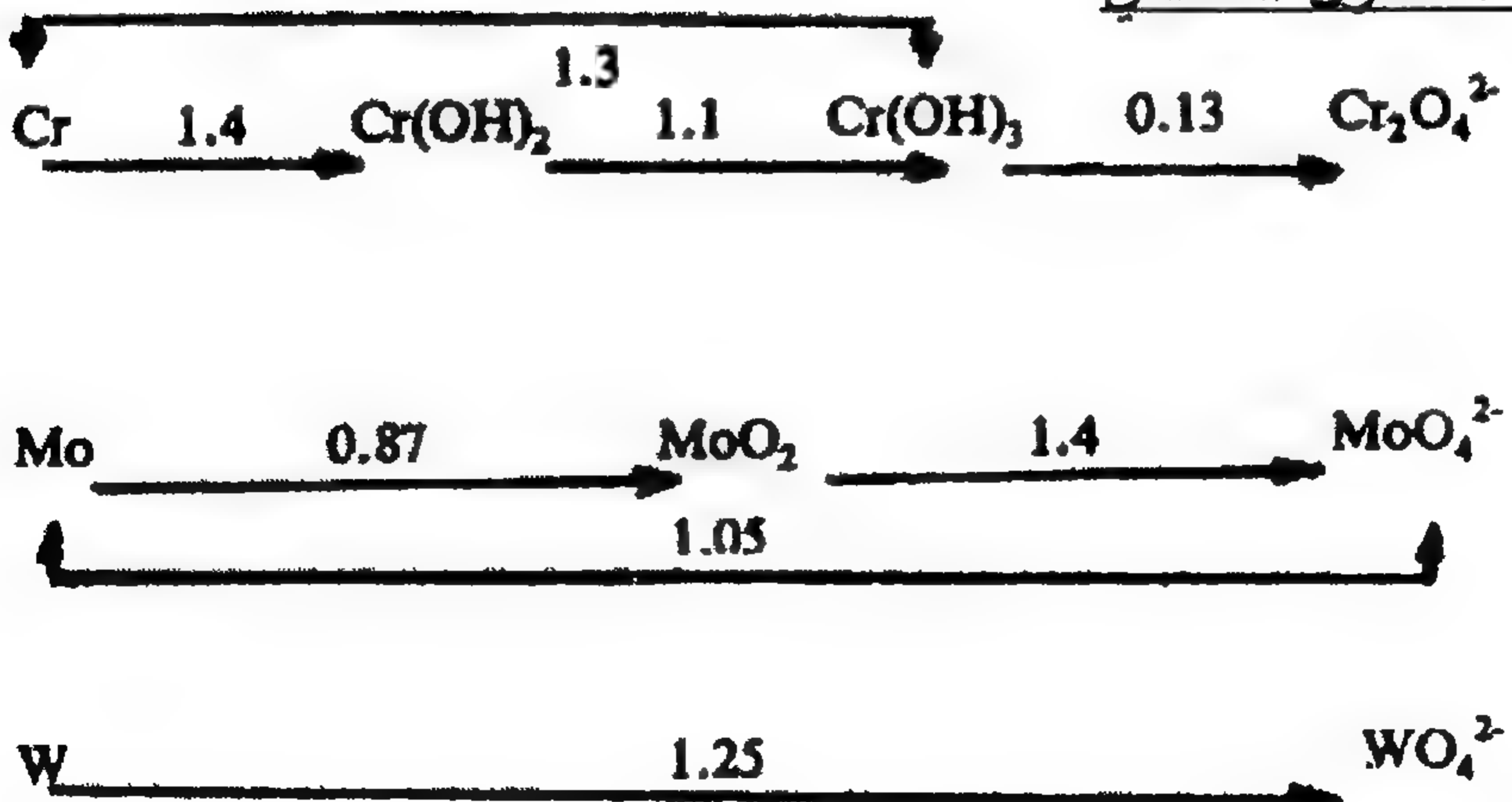
مخطط حالات التأكسد :-

نلخص فيما يلي العلاقات بين حالات التأكسد لهذه الفلزات في المحلولين الحامضي والقاعدي .

أ - المحلول الحامضي



ب - المحلول القاعدي



يلاحظ أن Cr^{2+} عامل مختزل قوي في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي . فهو يتأكسد بسهولة في الهواء ويستطيع في ظروف معينة أن يختزل الماء محمراً الهيدروجين كما يستطيع أن يزيل الاوكسجين كلياً من مزيج غازي . ويلاحظ تأكسد Cr^{2+} إلى Cr^{3+} من خلال تبدل لون المحلول من اللون الأزرق إلى اللون البنفسجي .

والمعروف عن الكروم عند الدرجات الحرارية العادية انه يقاوم بشدة التفاعل مع كثير من المركبات، رغم أنه يذوب في حامض الهيدروكلوريك المخفف التأكسد لعمليتي تحوله على أيوني Cr^{2+} , Cr^{3+} .

ومعنى ذلك أن الخمول الذي يلاحظ يعزى إلى عامل حركي وليس إلى عامل ثرموداينميكي . فحالة التأكسد $6+$ الممثلة بأيون $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ في المحلول الحامضي تجعل هذا الأيون عاملاً مؤكسداً قوياً يمكن اختزاله إلى حالة التأكسد $3+$ ، وجهد الاختزال في هذه الحالة يساوي 1.33 فولت .

وفي المحلول القاعدي كما يظهر من جهد التأكسد (V0.13) يمكن تحضير أملاح الأيون CrO_4^{2-} من أملاح الأيون Cr^{3+} . ومن ملاحظة جهود التأكسد والاختزال يتضح أن حالة التأكسد $6+$ لعنصري Mo و W ، تمتلك قدرة تأكسدية منخفضة جداً وأن أغلب مركبات هذين العنصرين توجد بحالة التأكسد هذه .

وإذا ما وضعنا أيون Cr^{3+} حسب تسلسل موقفه بين أيونات V^{3+} , Ti^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} ، نلاحظ أن الأيونين Ti^{3+} , V^{3+} يعدان من العوامل المختزلة، والأيونات الثلاثة التي تلي Cr^{3+} في السلسلة تعد عوامل مؤكسدة .

والسبب في أن الأيونات الثلاث التي تلي Cr^{3+} من السلسلة تغير عوامل مؤكسدة وذلك لأن $\text{V}^{3+} (3d^2)$, $\text{Ti}^{3+} (3d^1)$ يميلان لفقدان الإلكترونات ليبلغا تركيب الغاز النادر، وأن $\text{Co}^{3+} (3d^6)$, $\text{Fe}^{3+} (3d^5)$, $\text{Mn}^{3+} (3d^4)$ تميل لأكتساب الإلكترونات بغية اشباع أغلفة تكافئها .

ولكن الأيون Fe^{3+} يبدي هذا السلوك بصورة ضعيفة جداً بسبب ثبات غلافه نصف المشبع . وإذا ما أردنا التعليق عن أيون Cr^{3+} نقول بأنه يسلك سلوكاً يتوسط أيوني V^{3+} و Mn^{3+} ، ويمكن اعتباره أيضاً بأنه عامل مؤكسد أضعف من Fe^{3+} .

العناصر :-

تبلغ نسب انتشار فلزات هذه الطائفة حسب التسلسل 1.8×10^{-2} و 7.5×10^{-4} و $1 \times 10\%$. الكروم فلز أبيض صلب لماع . الخام الرئيسي للكروم يدعي كروماينت وصيغته FeCr_2O_4 ويتخذ تركيب البينيل . والموليبدنيوم فلز أبيض ويوجد في الطبيعة بخام يسمى موليبدينايت صيغته MoS_2 ويوجد التجستن في خام ولفرامايت وهو مزيج من المركبين MnWO_4 , FeWO_4 .

الكروم غير فعال كيميائياً عند درجات الحرارة العادية ولكن عند التسخين يتحد مع الهالوجينات والكبريت والكربون والنايتروجين . وهو قابل للذوبان في حامض الهيدروكلوريك المخفف وحامض النيتريك المخفف، غير أنه يفقد فعاليته في حامض النيتريك المركز .

والموليبدنيوم يتحد عند التسخين مع الهالوجينات باستثناء اليود ولا يتفاعل مع الأحماض المخففة باستثناء حامض النيتريك . وحامض النيتريك

المركز يفقده فعاليته الكيميائية . والتجستن فلز أبيض لا يتأثر بالهواء عند درجات الحرارة الاعتيادية لكنه يتأكسد بالتسخين إلى الأوكسيد WO_3 . يتفاعل مع الفلورومع الكلور ، ويتفاعل مع النيتروجين عند درجات حرارة تزيد عن 1500 مئوية . ولا يتأثر بالأحماض لكنه يذوب في منصهر نترات البوتاسيوم يفقد فعاليته الكيميائية عند تفاعله مع العوامل المؤكسدة .

كما إن هذه العناصر جميعاً تستطيع استغلال الكترولونات تكافئها لغرض تكوين الروابط . وأغلبية المركبات الناتجة ملونة وغير متطايرة . وأغلب المركبات التي يكونها عنصراً Mo و W تخص حالتى التأكسد 5 ، 6+ .

وهذه الفلزات جميعاً تكون مركبات لحالة التأكسد 2+ . وهذه المركبات بوليمرية وغير متطايرة . لكن المركبات التي يكونها الكروم مثل $CrCl_2$ ، بسيطة ولم يعرف تركيبها .

ويكون الكروم في حالة التأكسد 3+ مركبات ثيرة أمكن تشخيصها بصورة جيدة، وهى مركبات تتصف بعدم كونها ذات قدرة تأكسدية أو اختزالية . والمركبات المماثلة التي يكونها Mo تتصف بكونها ذات قدرة اختزالية . أما مركبات التجستن فهي قليلاً جداً ولم يتم تشخيصها بصورة مقبولة .

ومن هذه الملاحظات نستنتج ان حالة التأكسد 3+ هى المهمة جداً والأكثر استقراراً في عنصر الكروم دون العنصرين الآخرين . ولحالة التأكسد 4+ نحصل على استنتاج معاكس تماماً، حيث إن مركبات Mo , W شخصت بصورة أفضل بكثير من مركبات الكروم .

والكروم هو واحد من العناصر المهمة جداً بسبب استعمالاته الصناعية الكثيرة كفلز، مثل استعماله كمادة واقية لل فولاذ أو بهيأة فولاذ غير قابل للصدأ . يعزى استعماله كمادة واقية إلى فقدانه الفعالية الكيميائية عند معاملته بأحماض مؤكسدة أو أحماض مركزة . أو كأيون موجب حالة التأكسد +6 في الاوكسيد CrO_3 وأيون $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ذي قدرة تأكسدية عالية .

ويحضر الكروم بهيأة سبيكة حديد - كروم ، وهي سبيكة تستعمل في صناعة الفولاذ المقاوم للصدأ، وذلك بأختزال خام FeCr_2O_4 بواسطة الكربون . وإذا ما أريد فصل الكروم عن الحديد ينبغي تحويل الخام إلى مركب كرومات قابل للذوبان ثنائي كرومات الصوديوم من ثم تحويل هنا المركب إلى الأوكسيد (Cr_2O_3)، والآخر يختزل هذا الأوكسيد بواسطة الانسيوم للحصول على فلز الكروم . وهذه العمليات نلخصها بالمعادلات الآتية :



ثم يذاب الراسب وذلك بعد فصله بالماء وتجري عملية الترشيح، ثم يجعل المحلول حامضياً، وتجري عملية البلورة للحصول على ثنائي كرومات الصوديوم القابل للذوبان كما بالمعادلات الآتية :



ويحصل على الكروم في الأغراض التحليلية أيضاً وذلك بترسيبه من محلول لحامض الكروميك أو كبريتات الكروميك باستعمال حامض

الكبريتيك . ويعد خام MoS_2 مصدراً رئيسياً للحصول على الموليبدنيوم الذي يستعمل لأغراض تجارية وصناعية .

يحضر هذا الفلز بتحويل الخام على ثلاثي الأوكسيد MoO_3 ، ثم اختزال هذا الأوكسيد بواسطة الألمنيوم أو الهيدروجين أو الكربون عند درجة حرارة عالية .



ويحضر التتجستن من اختزال خام FeWO_4 بواسطة الألمنيوم



مركبات حالة التأكسد +6 :-

الأوكسيدات :

يحصل على أوكسيد CrO_3 بمثابة راسب أحمر براق وذلك من تفاعل حامض الكبريتيك المركز مع محلول مركز أما لثنائي كرومات الصوديوم أو ثنائي كرومات البوتاسيوم .

أما الأوكسيد المماثل لكل من عنصري W , Mo فيحصل عليه من أكسدة العنصر أو أحد مركباته بواسطة الأوكسجين . الأوكسيد CrO_3 بخلاف الأوكسيدين المماثلين لعنصري W , Mo يتصف بكونه غير مستقر حرارياً، فهو يبدأ بفقدان أوكسجينه إذا ما سخن إلى أعلى من درجة أنصهاره ، ويحصل تجزؤه على مراحل كما يلي :



وهذا الأوكسيد جيد الذوبان في الماء بخلاف أوكسيدي العنصرين الآخرين، وهو عامل مؤكسد قوي جداً وذوبانه في الماء يؤدي إلى تكوين

محلول احمر يحتوي على حامض الكروميك H_2CrO_4 وحامض ثنائي كروميك $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ وهما من الأحماض القوية .

كما يحصل على أملاح الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ بأضافة القواعد، وتحمض الكرومات يؤدي على الحصول على أملاح ثنائي كرومات :



وأملاح ثنائي كرومات فلزات الصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم والكلسيوم والباريوم جيدة الذوبان بالماء . ومن المعادلة السابقة يمكن ترسيب الكرومات من محاليل ثنائي كرومات المحمضة قليلاً وذلك أيونات تعطي كرومات غير قابلة للذوبان وثنائي كرومات قابلة للذوبان .

وتعرف أيضاً أملاح ثلاثي كرومات MoO_4^{2-} من الأوكسيد MoO_3 في المحاليل القاعدية القلوية . وبأزيد حامضية محلول الموليبدات يزداد الميل لتكوين أنيونات بوليميرية مثل الباراموليبدات ذات الصبغة $\text{M}_4^I[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$.

وتعرف أملاح مماثلة للتجستن تحضر بأزيد حامضية أيونات التجستات WO_4^{2-} .



الهاليدات :

نجد إن سداسي الهاليدات معروفة لعنصر الكروم، غير إن الموليبدنيوم يكون سداسي فلوريد فقط، في حين أن التجستن يكون سداسي الهاليدات باستثناء سداسي الايوديد .

وتحضر سداسي الهاليدات جميعاً بالاتحاد المباشر، وأمكن أيضاً الحصول على سداسي فلوريد التنجستن من تفاعل فلوريد الأنتمون SbF_3 وسداسي كلوريد التنجستن، ويحضر المركب الخير من كلورة الأوكسيد WO_3 .

وتتصف سداسي فلوريدات بفعاليتها العالية، فهي تهاجم أغلب الفلزات عند درجة الحرارة العادية محولة إياها إلى فلوريدات . وتتفاعل بشدة مع الماء مكونة الأوكسي فلوريدات أو ثلاثي أوكسيدات المتميئة .

ويختلف سداسي فلوريد الموليبدنيوم عن سداسي فلوريد التنجستن ونجد ان الأخير يتفاعل عن طريق تبادل الهالوجين مع كلوريدات متطايرة، مثل خماسي كلوريد الانتمون، معطياً سداسي كلوريد، أما سداسي فلوريد الموليبدنيوم فيؤدي إلى إعطاء خماسي الكلوريد .

ويعد سداسي كلوريد وسداسي بروميد التنجستن أقل استقراراً حرارياً من سداسي الفلوريد، فسداسي الكلوريد يتحلل قليلاً عند درجة غليانه، وسداسي البروميد على درجة من الثبات حتى تدفئته عند بحيث لا يمكن تقدير كثافته البخارية .

الأوكسي هاليدات :

تكون هذه العناصر وهي في أعلى حالات تأكسدها مركبات أوكسي هاليدية بسيطة، وهي ذات خصائص جزيئية . والمركبات التي أمكن فصلها تشمل WOX_4 , $MoOX_4$, WO_2X_2 , MoO_2X_2 , CrO_2X_2 . لا يشترك اليود في تكوين هذه المركبات . يطلق على المركبات الخاصة بالكروم إسم مركبات الكروميل .

ونحصل على كروميل فلوريد CrO_2F_2 بشكل بلورات بنفسجية من التفاعل الحاصل بين أكسيد CrO_3 وفلوريد الهيدروجين كما يلي :



ويعد مركب كروميل فلوريد مادة مؤكسدة قوية جداً . وهو أكثر فعالية MoO_2F_2 . كروميل كلوريد سائل ذو لون أحمر غامق يتكون بحصيلة جيدة من تفاعل ثنائي كرومات الصوديوم أو أكسيد الكروم (IV) مع حامض الهيدروكلوريك في محيط حامض الكبريتيك المركز كما يلي :



وتحضر مركبات الموليبدنيوم والتنجستن المماثلة وكذلك WO_2Br_2 بواسطة الاتحاد المباشر للهالوجين مع ثنائي الأوكسيد عند درجات حرارية عالية. ونحصل على WOX_4 ممتزجاً مع المركب WO_2X_2 الأقل تطايراً منه، وبذا يمكن فصلهما بواسطة التقطير .

ويعد كروميل كلوريد أكثر تطايراً وأكثر فعالية من مثليه مركبي الموليبدنيوم والتنجستن . وعلاوة على ذلك هو عامل مؤكسد أقوى منهما . ويتجزأ كروميل كلوريد وموليبدنيل كلوريد بواسطة الماء كما يلي :



في حين أن مركبي تنجستيل كلوريد و تنجستيل البروميد يتجزآن ببطئ فقط . ونجد أن هذه المركبات كروميل كلوريد والمركبات المماثلة تتخذ في حالتها البخارية شكلاً رباعي السطوح منحرفاً .

ويتكون أوكسي رباعي هاليدات (MOX_4) من قبل W, Mo،
 فللعنصر الأول أمكن تشخيص المركب $MoOF_4$ ، بينما للعنصر الثاني أمكن
 تشخيص جميع الأوكسي هاليدات المماثلة باستثناء الأوكسي أيوديد . تحضر
 مركبات أوكسي رباعي فلوريد $WOF_4, MoOF_4$ بواسطة التحلل المائي
 الجزئي لمركبات سداسي فلوريدات .

ويعرف لهذه العناصر عدد من معقدات أوكسي هاليدات . فبالنسبة
 للكروم توجد فقط المعقدات ذات الصيغة $M[CrO_3X]$. وعلى وجه التحديد
 أمكن تحضير $6+$. يرجع أيضاً إمكانية تكوين مركبي البرومو والايودو .
 يتخذ الأيون السالب $[CrO_3F]^-$ شكلاً رباعي السطوح .

ولعنصري W, Mo حضرت مركبات أوكسي فلورو فقط، وهى
 لعنصر Mo تتخذ الصيغ $M_2[MoO_3F_2]$ و $M_3[WO_2F_5]$ ،
 $M_2[MoO_2F_4]$ والأيون $[MoO_2F_4]^{2-}$ ذو شكل ثماني السطوح .
 وبالنسبة لعنصر W تتخذ هذه المركبات الصيغ
 $M_3[WO_3F_3], M_2[WO_2F_4], M[WO_2F_3(H_2O)]$ ، ومركبات الصيغة
 الأولى هى الأكثر شيوعاً .

مركبات حالة التأكسد $5+$:

إن حالة التأكسد هذه غير شائعة لعنصر الكروم . ومع ذلك
 يعرف له عدد من المركبات . أن تكوين الأكسيد Cr_2O_5 هو مرحلة
 وسيطة من مراحل تجزؤ الأكسيد CrO_3 . ويحضر CrF_5 بحصيلة بسيطة
 من تفاعل الفلور مع مزيج يتألف بنسبة مولية ثلاثة إلى واحد من كلوريد
 البوتاسيوم وثلاثي كلوريد الكروم .

كما أمكن تحضير المركب KCrOF_4 و AgCrOF_4 من تفاعل ثلاثي فلوريد البروم مع مزيج يحتوي على كلوريد فلزي وأوكسيد CrO_3 . ولقد تم تحضير مركبات أوكسي كلورو وصيغها $\text{M}_2(\text{CrOCl}_5)$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}^{4+}$), $\text{M} [\text{CrOCl}_4]$, وذلك من اختزال الأوكسيد CrO_3 بواسطة محلول حامض الهيدروكلوريك المركز جداً بوجود كلوريد فلزي وعند درجة حرارة الصفر المئوي .

ويعرف لعنصري W , Mo أنواع متعددة من المركبات، وأكثرها مركبات أنيونية . ومن بين المركبات البسيطة أمكن تشخيص الأوكسيد Mo_2O_5 . ويعرف هاليد بسيط واحد وهو MoCl_5 الذي يحضر بالاتحاد والمباشر عند درجة حرارة عالية .

وهذا المركب ذو ثبات حرارية تصل إلى حوالي 350 درجة مئوية . وله في الحالة البخارية شكل ثنائي الهرم المثثي، وهو يتفاعل بشدة مع الماء، يسلك كحامض لويس باتحاده مع الايثر مكوناً $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{MoCl}_5$ ، وعند تسخين (MoCl_5) يتحول إلى MoO_2Cl_2 .

ولعنصر التنجستن أمكن تحضير WCl_5 , WBr_5 ، الأول من التجزؤ الحراري للهاليد WCl_6 ، والثاني بواسطة الاتحاد المباشر عند درجة حرارية عالية وهذان الهاليدات قابلان للذوبان في عدد من المذيبات العضوية ويسهل تحليلها مائياً .

ويعرف لعنصري W , Mo معقدات كثيرة . وأشهر هذه المعقدات هي معقدات الأوكسي هاليدية ومعقدات السيانييد . وصيغ هذه المركبات

تشمل $M_2[MoOF_5]$ وكذلك مركبات متعددة النواة
 $H_3 W(CN)_8, M_3[Mo(CN)_8] M_5[Mo_3O_3F_{14}]$.

مركبات حالة التأكسد +4 :-

لقد حضر عدد قليل جداً من هذه المركبات لعنصر الكروم، فالمركب CrF_4 هو الناتج الرئيسي للتفاعل الحاصل بين الفلور وثلاثي كلوريد الكروم، وهذا المركب يتجزأ مباشرة في الماء . وقد تم أيضاً تحضير المركب K_2CrF_6 وتم في محاليل قاعدية تحضير مركبات الكروم في حالة التأكسد +4 كما يلي :



ولقد حضر عدد من المركبات البسيطة الأنيونية لعنصري W, Mo .

ونجد ان المركبات البسيطة تشمل رباعي الهاليدات وثنائي الأوكسيد . ومن بين رباعي الهاليدات الممكنة التي حضرت لعنصر Mo هو رباعي الكلوريد فقط، ولعنصر W مركب رباعي الكلوريد ومركب رباعي الايوريد . وجميع هذه الهاليدات تتحلل مائياً . مركبات النتجستن غير متطايرة وعند تسخين رباعي الكلوريد يتجزأ لانسبياً إلى خماسي الكلوريد وثنائي الكلوريد، ومركب رباعي أيوريد ذو استقرار حراري .

ورباعي كلوريد الموليبدنيوم مركب متطاير وعند تسخينه يتجزأ إلى خماسي كلوريد وثلاثي كلوريد، تحضر رباعي الهاليدات من سداسي الكلوريد اما بالاختزال بواسطة الهيدروجين بالنسبة للمركب Wl_4 ، تحت الضغط .

ويعرف لعنصري W , Mo عدد قليل من المعقدات لحالة التأكسد $+4$. وفي أغلب هذه المركبات تتخذ الذرة المركزية عدد التناسق 6 كما في $K_2[Mo(SCN)_6]$, $K_2[W(OH)Cl_5]$. يكون هذان العنصران سلسلتين من مركبات السيانيد وهما :



مركبات حالة التأكسد $+3$:-

هنالك فرقان رئيسيان في كيمياء الكروم بحالة التأكسد $+3$ مقارنة بكيمياء عنصري W , Mo لنفس حالة التأكسد :

1 - توجد كاتأيونات بسيطة للكروم ولكن ليس لعنصر W ولحد ما ليس لعنصر Mo .

2 - الكروم بحالة التأكسد $+3$ مستقر نحو التأكسد في المحلول الحامضي، بينما عنصرا Mo و W بهذه

الحالة التأكسدية يتحولان بسهولة إلى حالة التأكسد $+6$. إن حالة التأكسد $+3$ ليست على الدوام متشابهة لعنصري W , Mo .

فالموليبدينوم يستطيع ان يكون مركبات بسيطة مثل ثلاثي الهاليدات وبعض المركبات المعقدة لكن التجسستن معروف بهيأة أملاح للحامض $H_3W_2Cl_9$.

أن الميزة الرئيسية لعنصر الكروم في حالة التأكسد $+3$ تتمثل في ميله الشديد لتكوين مركبات معقدة، وهي ميزة يشاطرها بها عنصر الكوبلت (III) والبلاتين (IV) فقط . وعلى الرغم من أن أغلب مركبات الكروم (III) معقدة، إلا أنه يكون أيضاً عدداً كبيراً من المركبات البسيطة .

يتكون اوكسيد الكروم Cr_2O_3 من التجزؤ الحراري لثنائي كرومات الامونيوم ذي الأوكسيد المتمى $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. يذوب هذا الأوكسيد في محاليل الاحماض أو القواعد القوية . ويعطي في المحاليل الحامضية القوية أملاح الأيون $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. ويعطي في المحاليل القاعدية القوية أملاح الأيون $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$.

وجميع ثلاثي هاليدات الكروم معروفة باستثناء ثلاثي أيوريد الكروم . تحضر هذه الهاليدات بالطرق التقليدية التي تشمل تفاعل الهالوجين مع Cr_2O_3 . بوجود الكربون، أو بالاتحاد المباشر . وهذه الهاليدات مركبات ملونة وقليلة التطاير . ثلاثي كلوريد وثلاثي بروميد الكروم مركبات غير أيونية .

يوجد المركب $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بثلاث صيغ أيسومرية ويوجد أيسومران للمركب $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ وهما $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ ولونه بنفسجي، $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2] \text{Br}$ ولونه أخضر .

والمركبات البسيطة التي يكونها الموليبدنيوم هي الهاليدات والأوكسي هاليدات فقط . ومن بين الهاليدات أمكن الحصول على ثلاثي كلوريد وثلاثي بسروميد الموليبدنيوم، الأول من أختزال خماسي الكلوريد بواسطة الهيدروجين، والثاني بواسطة الاتحاد المباشر .

وهذان الهاليدان خاملان نحو الماء وأغلب المذيبات العضوية، غير أنهما يكونان مركبات إضافة مع البيريدين مثل المركب $\text{MoBr}_3 \cdot 3\text{py}$. وثلاثي الكلوريد عند التسخين الشديد يتجزأ إلى ثنائي ورباعي الكلوريد . ومن الأوكسي هاليدات تعرف للموليبدنيوم مركبات صيغتها $\text{MoOX} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

ومن المركبات المعقدة التي يكونها الموليبدنيوم في حالة الأكسدة $3+$ هي معقداته مع الفلور $M[MoF_4 \cdot H_2O]$ ومع الثايوسيانات $M_3[Mo(SCN)_6]$ ومع السيانييد $K_4[Mo(CN)_7 \cdot H_2O]$ ، وجميع هذه المركبات المعقدة عوامل مختزلة .

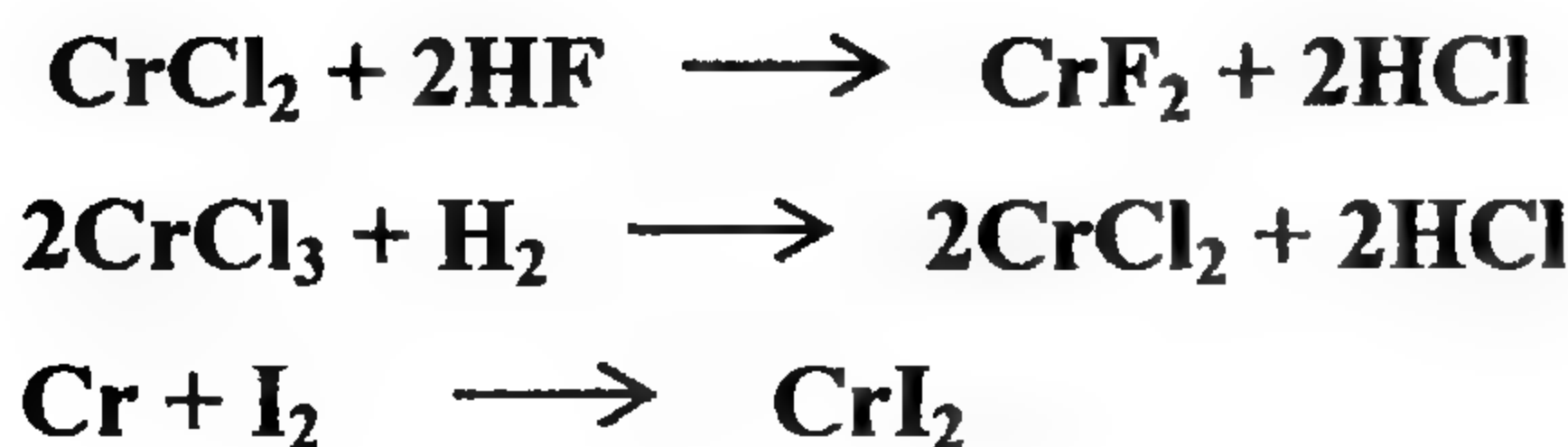
مركبات حالة الأكسدة $2+$:-

يلاحظ في حالة الأكسدة $2+$ نفس الظروف التي ذكرناها عن كيمياء الكروم بحالة الأكسدة $3+$ مقارنة بكيمياء عنصرَي W, Mo لنفس حالة الأكسدة . إذ يعرف للكروم في حالة الأكسدة $2+$ عدد من المركبات البسيطة والمعقدة .

غير أن أغلب هذه المركبات من العوامل المختزلة في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي . ولا توجد مركبات بسيطة للموليبدنيوم والتنجستن باستثناء مركبات ثنائي هاليدات المعقدة .

وعند اختزال أيون Cr^{3+} وهو في الأيون $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ بواسطة التحليل الكهربائي وبواسطة الزنك والحوامض المخففة يحصل على محاليل تحتوي على أيون Cr^{2+} .

ومن هذه المحاليل أمكن فصل مركبات مثل $CrCl_2 \cdot 4H_2O, 5H_2O$ و $Cr(C_2H_3O_2)_2, CrSO_4$. وتحضر ثنائي الهاليدات اللامائية بعدة طرق تذكر منها :



ونظراً لكون أيون Cr^{2+} عاملاً مختزلاً قوياً في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي نتوقع أن يكون ميله لتكوين مركبات معقدة مستقرة أقل بكثير من ميل Cr^{3+} . وأهم مركبات Cr^{2+} المعقدة التي درست هي التي يكونها مع الأمونيا حيث لوحظ إن المركب $CrCl_2$ يمكن أن تستوعب في كرة التماسق جزيئات من الأمونيا تتراوح ما بين 6 جزيئات إلى جزيئتين .

ومن المركبات الأخرى نذكر معقدات Cr^{2+} مع أثيلين ثنائي أمين والبيريدين ، ومعقدات الثايوسيانات $Na_4[Cr(SCN)_6]$ ومعقدات السيانييد $K_4[Cr(CN)_6]$. معقداته مع الأمونيا وأثيلين ثنائي أمين وأيون الثايوسيانات تعد من ذرات المدار الخارجي $d^2 sp^3$ ، وفيها يحتوي الكروم على أربعة إلكترونات منفردة في مدارات d الداخلية (3d) .

غير إن معقده مع السيانييد من المعقدات ذات المدار الداخلي $d^2 sp^3$ وفيه يحتوي الكروم على إلكترونين منفردين فقط في مدارات 3d . وهذه المعقدات على درجات ثبات مختلفة في الهواء وفي المحاليل المائية . إن معقداته مع الهيدرازين مستقرة وهي تتخذ الصيغ $CrCl_2 \cdot 2N_2H_4$ و $CrI_2 \cdot 2N_2H_4$ وتتصف بعدم قابليتها للذوبان في الماء ومستقرة نحو الأوكسجين الجوي .

طائفة المنجنيز :

وهي الطائفة (VII)A وتشمل عناصر المنجنيز والتكنيتيوم والرينيوم . تحتوي أغلفة تكافئها على سبعة إلكترونات تشغل $ns^2 (n-1)d^5$. وهذه العناصر تشكل المجموعة الخامسة للسلاسل الإنتقالية القصيرة . العنصر الأول والعنصر الأخير من هذه الطائفة يوجدان في الطبيعة .

وبين الجدول التالي بعض صفات هذه العناصر :

بعض خصائص طائفة المكنيز

Mn	Tc	Re	الخصائص
7.21	11.5	20.9	الكثافة (غم/سم ³)
1247	2150	3150	درجة الانصهار (°م)
2030	-	-	درجة الغليان (°م)
0.46	-	-	نصف القطر الأيوني $M^{7+}(A^\circ)$
0.80	-	-	نصف القطر الأيوني $M^{2+}(A^\circ)$
1.26	1.36	1.37	نصف القطر التساهمي (A°)
			طاقة التأين (ev)
7.43	7.28	7.87	الأول
15.46	14.26	-	الثاني
			جهد التأكسد (ev) للتفاعلات
1.18	-	-	$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e$
-0.79	-0.47	-0.34	$M + 4H_2O \rightarrow MO_4^- + 7e$

إن كثافة هذه الفلزات طبيعية بالنسبة لموقعها في الجدول الدوري .
 ودرجة إنصهار عنصرى Re, Tc عالية وإن كثافة العنصر الأخير لا تعلوها
 إلا درجة انصهار التنجسين . تختلف كيمياء المنجنيز عن كيمياء عنصرى
 Re, Tc ، وإن هذا الاختلاف هو أكثر وضوحاً من الاختلاف بين العنصر
 الأول والعنصرين الثانى والثالث فى الطائفتين VI A, VA .

ونجد أن أعلى حالة تأكسد يتم بلوغها في هذه الطائفة هي حالة التأكسد +7 وفي هذه الحالة يعد المنجنيز عاملاً مؤكسداً قوياً في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي . أما عنصري Re, Tc في هذه الحالة فهما أكثر استقراراً . كما إن الأكاسيد M_2O_2 التي تقترن بهذه الحالة تكون ذات صفات حامضية تامة .

تبدى عناصر هذه الطائفة حالات تأكسد متعددة أخرى وهو أمر متوقع بين طوائف العناصر الإنتقالية . ونجد إن حالة التأكسد الأقل تعد مستقرة في العنصر الأول ويقل استقرارها في العنصرين الثاني والثالث ، كما إن الميل لتكوين المركبات البسيطة لحالة التأكسد الأقل يكون أكبر ما يمكن لدى العنصر الأول ويتناقض هذا الميل للعنصرين الثاني والثالث .

العناصر:

المنجنيز عنصر منتشر في الطبيعة ويشكل 0.085% من قشرة الأرض . والتكنيتيوم لا يوجد في الطبيعة وهو عنصر نو نشاط إشعاعي (يشع جسيمات α) . أما الرينيوم فهو نادر الوجود ويوجد في قشرة الأرض بكمية تصل إلى حوالي $1 \times 10^{-7}\%$.

وأهم خامات المنجنيز هو البايروولوسايت (MnO_2) الذي يحصل على الفلز منه بواسطة الإختزال بالألمنيوم . وهذا التفاعل باعث شديد للحرارة بحيث أن الأوكسيد MnO_2 يتحول إلى Mn_3O_4 الذي يختزل بعد ذلك بواسطة الألمنيوم .

ويوجد التكنيتيوم بكمية تصل إلى حوالي 6% من نواتج إنشطار اليورانيوم -235 . وأهم مصدر للرينيوم هو خام موليبدينايت الذي يحتوي على كمية من الرينيوم تبلغ حوالي $2 \times 10^{-3}\%$. والمنجنيز عنصر فعال ويستطيع إزاحة الهيدروجين من محاليل مخففة من أحماض قوية غير مؤكسدة ، ويتحول إلى حالة التأكسد +2



كما يكون المنجنيز محلولاً يحتوي على أيون Mn^{2+} عند تفاعله مع حامض النيتريك المركز أو حامض الكبريتيك . يؤدي إتحداه مع الأوكسجين عند درجات حرارة عالية إلى تكوين الأوكسيد Mn_3O_4 وهو أكسيد يتألف من Mn_2O_3 , MnO كما أن إتحداه بالكبريت يعطي MnS .

وإتحداه مع الكلور يعطي MnCl_2 ومع الفلور يعطي مزيجاً من MnF_2 و MnF_3 . وعند درجة حرارة 1200 مئوية يتفاعل المنجنيز بشدة مع النيتروجين مكوناً نتريد المنجنيز Mn_3N_2 . ويتكون كربيد المنجنيز بالإتحداد المباشر عند تسخين العنصرين معاً .

والتكنيتيوم والرينيوم يتشابهان في سلوكهما الكيميائي . ولا يتأثر كل منهما بحامض الهيدروكلوريك ، غير أنهما يذوبان بسهولة في حامض النيتريك مكونين حالة التأكسد +7 (HReO_4 , HTeO_4) يؤدي حرقهما في الهواء إلى تكوين الأوكسيد M_2O_4 .

ويؤدي تفاعل الرينيوم مع وفر من الفلور والكلور إلى تكوين الهاليدات المتظاهرة ReCl_5 , ReF_6 على التوالي . وإتحداه مع البروم يعطي ReBr_3 . كما يؤدي صهر الرينيوم مع الكبريت إلى تكوين الكبريتيد ReS_2 . والرينيوم خامل نحو الهيدروجين والنيتروجين .

مركبات التأكسد +7 :-

المركبات المعروفة لهذه العناصر في حالة التأكسد +7 هي أوكسيداتها Mn_2O_7 ومركبات مشتقة منها . ومن الملاحظ إن هذه العناصر لا تعطي مركبات هاليدية غير إن الرينيوم والمنجنيز يكونان أوكسي هاليدات . يحضر أوكسيد Mn_2O_7 من التفاعل الحاصل بين برمنغنات البوتاسيوم وحامض الكبريتيك المركز .



والأوكسيد المماثل لكل من عنصري Re و Tc يحضر من تسخين العنصر المعني مع الأوكسجين ، وهي طريقة لا تستعمل لتحضير Mn_2O_7 لأن هذا الأوكسيد غير مستقر حرارياً .

فهو يبدأ بخسارة الأوكسجين عند درجة حرارة الصفرة المئوي ، في حين أن أوكسيدي Re , Tc المماثلين . يمكن أن يتساميا دون أن يخسرا أوكسجينهما . وجميع أوكسيدات هذه العناصر تذوب بسهولة في الماء مكونة محاليل حامضية قوية .

وتوجد هذه العناصر في الأيون السالب لأملاح تسمى برمنجنات MnO_4^- وبرتكنات TcO_4^- وبرينات ReO_4^- . وتحضر البرمنجنات من أكسدة أوكسيد المنجنيز أو ثاني أوكسيد المنجنيز .



إن وسط التفاعل يجب أن يكون قاعدياً معتدلاً لأن زيادة القاعدية تؤدي إلى أكسدة أيون المنجنات MnO_4^{2-} . وتحضر البرينات مع معاملة محلول أوكسيده Re_2O_7 الحامضي .

ويشكل جذر البرمنجنات الأيون السالب لبعض العناصر وخاصة القلوية منها ، ولونها بنفسجي غامق . تتناقص قابلية ذوبانها في الماء بزيادة حجم الفلز القلوي ، وهكذا نرى برمنجنات الليثيوم وكذلك برمنجنات الصوديوم جيدتي الذوبان جداً في الماء .

والخاصية المميزة لأيون البرمنجنات MnO_4^- هو قدرته التأكسدية العالية في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي . ففي المحلول الحامضي تتحول إلى أملاح للأيون Mn^{2+} وفي المحلول القاعدي تتحول إلى MnO_2 ، وفي المحلول القاعدي القوي جداً تتحول إلى أيونات المنجنات MnO_4^{2-} .

ويلاحظ أن برينات الفلزات القلوية تشبه البرمنجنات في تسلسل قابلية ذوبانها في الماء ، غير أنها ذات قدرة تأكسدية أقل من البرمنجنات . بحيث يمكن اعتبارها مستقرة في المحلول القاعدي .

ولا تكون هذه العناصر مركبات تحتوي على أيون الهاليد فقط غير أن المنجنيز والرينيوم يكونان المركبات الأوكسوهاليدية ReO_3 Br, ReO_3Cl , ReO_2F_3 , MnO_3F . يتكون المركب MnO_3F عند معادلة المنجنيز مع نترات البوتاسيوم في مذيب فلوريد الهيدروجين .

كذلك يتكون من تفاعل فلوريد الهيدروجين مع برمنجنات البوتاسيوم . وهذا المركب بحالة غاز وعديم الثبات . وتحضر أوكسي فلوريدات الرينيوم من تفاعل Re_2O_7 أو برينات البوتاسيوم مع الفلور المخفف بالنيتروجين .

مركبات حالة التأكسد +6 :-

أوكسيد المنجنيز MnO_3 بحد ذاته ليس له وجود ، غير أن الأملاح المشتقة منه معروفة بصورة جيدة . تعرف هذه الأملاح باسم منجنات وصيغتها M_2MnO_4 . وتحضر بصهر مزيج من الأوكسيد MnO_2 وكمية زائدة من قلوي بوجود عامل مؤكسد مثل نترات البوتاسيوم أو أوكسجين الجو .

وهي مركبات ذات لون أخضر غامق وتكون مستقرة فقط عندما توجد في محلول قاعدي ، إذ تتجزأ في المحلول الحامضي أو المتعادل كما يلي :



ونجد أن أوكسيد الرينيوم ReO_3 معروف ، وقد حضر بمثابة مادة حمراء من إختزال Re_2O_7 مع فلز الرينيوم ، وهو خامل نحو الماء ونحو حامض الهيدروكلوريك ونحو القواعد المخففة . يتأكسد بواسطة حامض النيتريك إلى حامض بررينيك . والرينات $Re_2O_4^{2-}$ أملاح تماثل المنجنات ، وهي أملاح خضراء ، وقد حضرت ولكن لم يتسن فصلها بحالة نقية لأنها ذات ميل شديد للتجزؤ .

والهاليد الوحيد المعروف لهذه الفلزات هو ReF_6 . يحصل على هذا الهاليد بمثابة غاز عديم اللون من تفاعل الرينيوم مع الفلور عند درجة حرارة 125 مئوية . وهو مركب على درجة كبيرة من عدم الثبات ويستعمل كمادة مفلورة للمركبات العضوية ، ويتجزأ مباشرة بواسطة الماء .

ويعرف للرينيوم ثلاثة أوكسي هاليدات وهي ReOCl_4 , ReO_2F_2 , ReOF_4 ولا يعرف للمنجنيز مركبات مماثلة . وتحضر الأوكسي فلوريدات من التفاعل الحاصل بين الرينيوم ومزيج من الفلور والأوكسجين بين درجتي حرارة 125-300 مئوية . ويحضر الأوكسي كلوريد من تسخين مزيج من خماسي وثلاثي كلوريد الرينيوم في الأوكسجين إلى درجة حرارة 150 مئوية .

مركبات حالة التأكسد +5 :-

لم تعرف حالة التأكسد +5 للمنجنيز إلا حديثاً . وتتمثل بأيون منجنات (V) وهو MnO_4^{3-} . وطرق التحضير التي أحداها تشبه طريقة تحضير المنجنات (VI) لكنها تختلف في نسب المواد التفاعلة ، تشمل :

- (أ) إختزال محلول البرمنجنات القاعدي بواسطة أيون الأيوديد .
- (ب) أكسدة مركبات Mn^{2+} بواسطة نترات البوتاسيوم في منصهر قاعدي .
- (ج) الأكسدة الجوية لمزيج منصهر يتألف من ثنائي أوكسيد المنجنيز وهيدروكسيد فلزي .
- (د) التفاعل بين أيون البرمنجنات وهيدروكسيد فلزي ، أما في محلول مائي أو بالحالة اللامائية عند درجة حرارة عالية .
- (هـ) التفاعل بين أيون المنجنات (VI) وهيدروكسيد فلزي مناسب عند درجات حرارة عالية .

ومن المركبات التي حضرت كملح للصوديوم هو المركب $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. وكملاح لامائي للبوتاسيوم $\text{K}_3[\text{MnO}_4]$ والمركب

الأخير نو استقرار حراري يصل إلى درجة حرارة 1000 مئوية . وهذا المركب ذو لون أزرق غامق قابل للذوبان في القلويات المركزة .

والمركب ReCl_5 هو المركب الهاليدى الوحيد الذي أمكن تحضيره لعناصر هذه الطائفة . وهو يحضر بالإتحاد المباشر ويتسامى هذا المركب في الفراغ ، وعند تسخينه مع النيتروجين يتجزأ إلى الكلور وثلاثي كلوريد الرينيوم . يحترق في الهواء مكوناً ReOCl_4 , ReO_3Cl .

مركبات حالة التأكسد +4 :-

حالة التأكسد +4 معروفة جيداً لعنصري Mn و Re ، وهذه الحالة أقل شهرة لعنصر Tc وتعرف له مركبات قليلة فقط . الأوكسيد MO_2 معروف للعناصر الثلاثة . فالأوكسيد MnO_2 ذو الانتشار الواسع في الطبيعة ، الذي يشكل الخام الرئيسي للمنجنيز ، يحضر بهيئة لامائية من حرق نترات المنجنيز .

والأوكسيد TcO_2 يحضر بهيئة مائية من إختزال محلول برتكنات المائي بواسطة الزنك وحامض الهيدروكلوريك . ويحضر بهيئة لامائية من التجزؤ الحراري لمركب برتكنات الأمونيوم .

ويحصل على $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بإختزال محلول برينات بواسطة التحلل الكهربائي ، أو يحضر من إختزال Re_2O_7 بواسطة الهيدروجين عند درجة حرارة 300 مئوية ، وهذه الطريقة تعطي الأوكسيد بهيئة لامائية .

ويستطيع المنجنيز في حالة التأكسد +4 أن يكون معقدات هاليدية مع الفلور والكلور صيغها $\text{M}_2[\text{MnX}_6]$ وخاصة مع الفلزات القلوية .

يُحصل على معقدات سداسي فلورو من تفاعل حامض الهيدروفلوريك المركز مع منجنات IV أو منجنات VI .

والتفاعل مع منجنات VI يعطي للبرمجنات إضافة إلى معقد سداسي فلورو . يتكون بوتاسيوم سداسي كلورو منجنات IV من تفاعل البرمجنات مع حامض الهيدروكلوريك كما يلي :



ونجد إن رباعي الهاليد الوحيد الذي تم تحضيره لعناصر هذه الطائفة هو ReF_4 . وهو يحضر من إختزال سداسي فلوريد الرينيوم بواسطة الهيدروجين عند درجة حرارة 200 مئوية . كما إن رباعي فلوريد الرينيوم قابل للنوبان في الماء حيث يتجزأ فيه مكوناً ReO_2 .

ويكون الرينيوم المعقد $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ وذلك من تفاعل ReO_2 وحامض الهيدروكلوريك . كما يكون الرينيوم المعقدين $[\text{ReBr}_6]^{2-}$, $[\text{ReI}_6]^{2-}$ هما مركبان مستقران لا يستطيع أن يكونهما المنجنيز ، وتلك شهادة على ثبات حالة التأكسد +4 لعنصر الرينيوم مقارنة بالمنجنيز .

مركبات حالة التأكسد +3 :-

وهي حالة ذات ثبات نسبة أقل لكل من Mn و Re ، ولم تحضر لعنصر Tc مركبات في هذه الحالة . ويحضر الأوكسيد Mn_2O_5 من حرق Mn_2O_3 في الهواء عند درجات حرارية تقع بين 530 إلى 940 مئوية ، وإذا زادت درجة الحرارة عن هذا الحد يتكون الأوكسيد Mn_3O_4 .

والأكسيد Mn_2O_3 ذو صفات قاعدية تامة ، وإن معاملته مع الأحماض يؤدي إلى تكوين مركبات المنجنيز لحالة التأكسد $3+$ غير المستقرة التي لها ميل كبير للتجزؤ اللانسبي إلى حالتي التأكسد $2+$, $4+$. وعلاوة على ذلك ، أن حالة التأكسد $3+$ يسهل إختزالها



ولم يتسن إلا فصل القليل من المركبات البسيطة للمنجنيز في حالة التأكسد $3+$ ، ومن هذه المركبات المركب $\text{MnF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. يحضر هذا الفلور بهيئة لامائية من تفاعل أيون البرمنجنات وأحد أملاح المنجنيز (II) وحامض الهيدروفلوريك .



وفي أغلبية مركباته ، يوجد Mn^{3+} بهيئة معقدات أنيونية ، ومن أمثلتها $\text{M}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, $\text{M}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, M_2MnCl_5 , M_2MnF_5 .

ويعرف للرينيوم المركبات ReCl_3 , ReBr_3 . يحضر الأول من إختزال ReCl_5 مع فلز الرينيوم عند درجة حرارة 500 مئوية ، ويحضر الثاني من التفاعل الحاصل بين Re_2O_7 المائي وحامض الهيدروبروميك أو يحضر بواسطة الإتحاد المباشر .

مركبات حالة التأكسد $2+$:-

نجد أن هناك اختلاف واضح في حالة التأكسد $2+$ بين المنجنيز والرينيوم . فبينما تعد هذه الحالة هي الأكثر استقراراً للمنجنيز ، إلا أن الرينيوم في هذه الحالة عديم الاستقرار للغاية ولم تعرف له إلا مركبات قليلة جداً .

إضافة إلى وجود $Mn(OH)_2$, MnO في الطبيعة ، يحضر MnO من إختزال MnO_2 بواسطة الهيدروجين أو أول أوكسيد الكربون . ويحضر $Mn(OH)_2$ كراسب أبيض عند إضافة قاعدة قوية إلى أحد أملاح المنجنيز (II) .

ويعرف للمنجنيز في حالة التأكسد $+2$ عدد كبير من الأملاح البسيطة . وأغلب هذه الأملاح ذات لون وردي ، وهي ذات قابلية عالية للذوبان في الماء بإستثناء أملاح الفوسفات والكربونات والأوكزالات والكبريتيد .

والأملاح القابلة للذوبان في الماء تتبلور في المحلول بهيئة بلورات مائية ، مثل $MnSO_4$ الذي يمكن الحصول عليه متحداً مع 1,2,4,5,7 جزيئة من الماء التبلور وذلك اعتماداً على ظروف التبلور ، و $MnClO_4$ الذي يمكن أن يحصل عليه متحداً مع 6 أو 4 جزيئة من ماء التبلور .

ولقد حضر للمنجنيز أعداداً كثيرة من المعقدات مثل $M_4[MnCl_6]$, $M[MnCl_3]$, $M_4[Mn(SCN)_6]$, $M_4[Mn(CN)_6]$. تتصف هذه المعقدات بسهولة تحللها المائي . ويكون المنجنيز معقدات متعادلة مع البيريدين صيغتها $MnCl_2(Py)_2$.

الطائفة الثامنة - ثلاثية 3d :

وتتألف الطائفة الثامنة للجدول الدوري من تسعة عناصر تترتب بواقع ثلاثة عناصر في كل سلسلة من السلاسل الإنتقالية القصيرة . وهذه العناصر في السلسلة الأولى تشمل Ni , Co , Fe ، وفي السلسلة

الثانية Pd, Rh, Ru ، وفي السلسلة الثالثة Pt, Ir, Os ، يمكن ترتيب هذه العناصر حسب تسلسلها في السلاسل الإنتقالية كما في الجدول التالي :

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

وفي هذا الجزء من الجدول الدوري يلاحظ بصورة واضحة تشابه في السلوك الكيميائي بين العناصر المرتبة بصورة أفقية . ومن نتيجة هذا التشابه يحصل أيضاً تشابه بين العناصر المرتبة بصورة عمودية . ويطلق على العناصر الأفقية الثلاثة الأولى اسم ثلاثية $3d$ وفقاً لغلاف تكافؤها .

ونظراً للتشابه في السلوك الكيميائي لهذه العناصر ، يفضل بعض الكيميائيين دراستها معاً . ويطلق على العناصر الستة الأخيرة اسم عناصر البلاتين لأنها تماثل البلاتين في كثير من خصائصه النبيلة ، ولهذا السبب يفضل بعض الكيميائيين دراسة كيمياء عناصر البلاتين بصورة مجمعة .

طائفة ثلاثية - $3d$:

يحتوي غلاف التكافؤ لعناصر هذه الثلاثية ابتداءً من الحديد على 10,9,8 إلكترونات على التوالي ، والتركيب الإلكتروني بنفس التسلسل هو $3d^6 4s^2$ للحديد و $3d^7 4s^2$ للكوبلت ، و $3d^8 4s^2$ النيكل . يبين الجدول التالي بعض خصائص هذه العناصر :

بعض خصائص عناصر ثلاثية - 3d

الخصائص	Fe	Co	Ni
الكثافة (جم / سم ³)	7.86	8.83	9.80
درجة الانصهار (°C)	1528	1490	1452
درجة الغليان (°C)	2735	3100	2840
نصف القطر الأيوني (Å)			
M ²⁺	0.76	0.74	0.73
M ³⁺	0.64	0.63	-
نصف القطر التساهمي (Å)	1.165	1.157	1.149
طاقة التأين للألكترون الأول (ev)	7.83	7.8	7.61
جهد التأكسد للتفاعل			
M → M ²⁺ + 2e	0.277	0.277	0.250

ويتضح من هذا الجدول أن هذه العناصر تتشابه كثيراً في تسلسل قيم درجات إنصهارها ودرجات غليانها وكثافتها . كما تتشابه هذه العناصر في حجم الأيون M²⁺ وتتشابه إلى حد ما في نصف القطر التساهمي . ويلاحظ إن طاقة التأين الأول تقع ضمن المدى الاعتيادي لطاقة تأين العناصر الإنتقالية .

وحالات التأكسد الشائعة هي 2+ , 3+ لفلزي الحديد والكوبلت و 2+ للنكل . ومن حالات التأكسد الأخرى التي تم التحقق منها 0,4 +, 5 +, 6 + للحديد و 0,1 +, 4 + للكوبلت ، و 0,1 +, 3 +, 4 + للنكل . كما توجد حالة تأكسد أخرى سالبة لعنصري الحديد والكوبلت .

العناصر :-

يشكل الحديد 4.75% من قشرة الأرض ، وهو من بين العناصر الأخرى يعد العنصر الثاني بعد الألمنيوم من حيث الإنتشار . أما الكوبلت والنيكل فهما أقل إنتشاراً وتبلغ نسبة إنتشارهما $4.10^{-3}\%$ و $1 \times 10^{-2}\%$ على التوالي .

وأهم خامات الحديد هي هيماتايت (Fe_2O_3) وليمونايت ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) . وماغنيتايت (Fe_3O_4) وسيدرايت (FeCO_3) . وأهم خامات الكوبلت هي سمالتايت (CoAs_2) وكوبالتايت (CoAsS) . والمصدر الرئيسي للنيكل هما خاما بنتلاندايت ($\text{NiS} \cdot 2\text{FeS}$) وغارنيرايت هو خام يحتوي على سليكات المغنيسيوم والنيكل بتراكيب مختلفة . ويحضر الحديد النقي كيميائياً بعدة طرق ومنها :

- 1- بواسطة التجزؤ الحراري للمركب $\text{Fe}(\text{CO})_5$.
- 2- إختزال أوكسيد الحديدك بواسطة الهيدروجين .
- 3- بواسطة الترسيب الكاثودي من محاليل تحتوي على أملاح الحديدوز هذا إضافة إلى الطرق الأخرى المستعملة في تعدينه على نطاق تجاري وصناعي .

وتتلخص صعوبة تحضير الكوبلت النقي كيميائياً بصعوبة فصله عن العناصر التي يوجد منها وخاصة النيكل . وفي أغلب طرق الفصل يزال الكوبلت عن بقية العناصر الموجودة معه بهيئة أوكسيد ، الذي يؤول إلى الكوبلت بواسطة إختزاله مع الكربون عند درجات حرارية عالية .

أما طريقة تعدين النيكل فتعتمد على طبيعة الخام المستعمل والطريقة الشائعة لفصله تتضمن الحصول عليه بهيئة مركب

الكربونيل $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ المتطاير ، وهذا بدوره يؤول إلى النيكل النقي بواسطة التجزؤ الحراري عند درجة حرارة 200 مئوية .

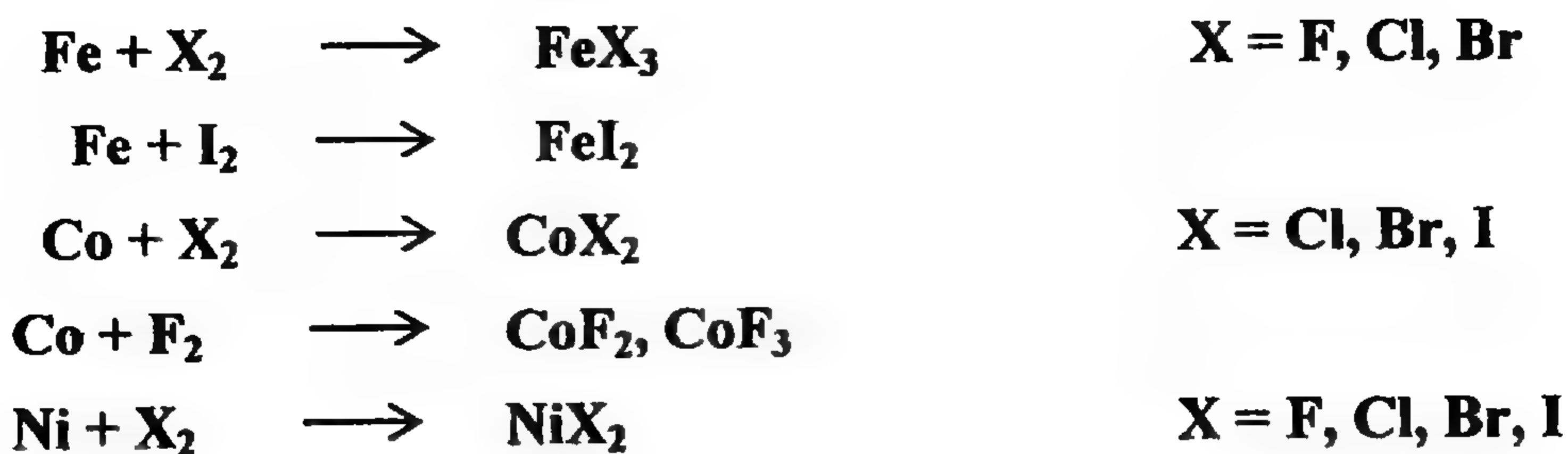
وتتصف هذه العناصر الثلاثة بكونها عناصر فعالة ، فهي تحرر الهيدروجين بتفاعلها مع أحماض غير مؤكسدة مثل حامض الهيدروكلوريك وتتحول إلى أملاح لحالة التأكسد $2+$. وتزداد صعوبة حصول هذه التفاعلات ابتداءً من الحديد إلى النيكل ، كما يتضح ذلك من ملاحظة جهود التأكسد من الجدول السابق .

وهذه العناصر تفقد فعاليتها الكيميائية عند تفاعلها مع عوامل مؤكسدة قوية مثل حامض النيتريك المركز وأيون ثنائي كرومات وبيروكسيد الهيدروجين ، وذلك بسبب إكتساء سطح الفلز بطبقة من أوكسيده تحول دون تفاعل بقية الفلز مع العامل المؤكسد .

كما إن حامض النيتريك المخفف يحول الحديد إلى حالتي التأكسد $2+$, $3+$. ويحول الكوبلت والنيكل إلى حالة التأكسد $2+$. الحديد يتأثر بالهواء الرطب ويكتسي بطبقة من الصدأ أي أوكسيد الحديد المائي ، أما الكوبلت والنيكل فلا يتأثران بالهواء الرطب .

وتعد هذه الفلزات فعالة أيضاً عند درجات الحرارة العالية . فعند درجة حرارة 500 مئوية يتحول الحديد إلى الأوكسيد Fe_3O_4 . وعند درجات حرارية أعلى يتحول إلى الأوكسيد Fe_2O_3 .

أما الكوبلت والنيكل فيتحولان إلى الأوكسيدين NiO , Co_3O_4 على التوالي . وبتسخين هذه العناصر مع الكبريت تعطي الكبريتيد MS . وتفاعلها مع الهالوجينات يؤدي إلى مركبات هاليدية لحالتي التأكسد $2+$, $3+$ كما يلي :



تتحد هذه العناصر مع أول أوكسيد الكربون عند درجات حرارية عالية وتحت الضغط وتؤدي إلى المركبات الآتية على التوالي Fe(CO)_5 و $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ و Ni(CO)_4 .

مركبات حالة التأكسد +6 :-

وهي أعلى حالة تأكسد لعناصر هذه الثلاثية . تعد الحديدات (VI) المركبات الممثلة الوحيدة لحالة التأكسد +6 . وهي مركبات تحتوي على أيون FeO_4^{2-} . يحضر المركب K_2FeO_4 من معاملة محلول عالق لهيدروكسيد الحديد في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المركز مع الكلور . والمركب K_2FeO يماثل من الناحية التركيبية المركبات K_2XO_4 حيث X قد تمثل إحدى ذرات Cr, Mo أو S, Se . يعد المحلول المائي لأيون FeO_4^{2-} عاملاً مؤكسداً قوياً ، فهو في المحلول الحامضي يؤدي إلى تحرير الأوكسجين كما يلي :



وكما ذكرنا سابقاً حول التماثل التركيبي لأيونات XO_4^{2-} فالشكل العام لأيون FeO_4^{2-} ، كما لأيونات المماثلة ، هو رباعي السطوح ، وأن أيون FeO_4^{2-} ذو صفات بارامغناطيسية تتفق مع وجود إلكترونين

منفردين في مدارات 3d . هذا ولم تعرف لعنصري Ni, Co مركبات لحالة التأكسد 6+ .

مركبات حالة التأكسد 5+ :-

ولقد تم معرفة حالة التأكسد 5+ لمركبات الحديد حديثاً . فلقد حضر المركب K_3FeO_4 بحصيلة وزنية من تفاعل فوق أوكسيد البوتاسيوم KO_2 مع أوكسيد الحديدوز عند درجة حرارة 450 مئوية . ولقد أمكن التأكد من تركيب الأيون FeO_4^{3-} بواسطة حيود الأشعة السينية وبواسطة القياسات المغناطيسية .

وهذه القياسات المغناطيسية أشارت إلى بارامغناطيسية لهذا الأيون تتفق مع وجود ثلاثة إلكترونات منفردة في مدارات 3d . يتجزأ هذا الأيون في المحلول المائي إلى الحديدات (VI) وأوكسيد الحديدك . ثم تحضير المركب $KCoO_3$ من تفاعل فوق أوكسيد البوتاسيوم KO_2 وأوكسيد الكوبلتوز عند درجة حرارة 300 مئوية واستعمال ضغط للأوكسجين مقداره 50 ضغطاً جويّاً .

مركبات حالة التأكسد 4+ :

يستطيع الكوبلت والنيكل أن يكونا الأوكسيدين NiO_2 , CoO_2 بهيئة مائية ولا يعرف للحديد مركب مماثل . إن الأوكسيدين NiO_2 , CoO_2 من العوامل المؤكسدة القوية جداً . يحصل على CoO_2 من أكسدة أملاح الكوبلتوز بواسطة اليود المذاب في محلول قاعدي مركز .

ويحضر NiO_2 بتأثير عامل مؤكسد قوي مثل الكلور على ملح للنيكل في محلول قاعدي ، وعلى ذكر الخصائص التأكسدية العالية

لهذه الأكاسيد يستطيع NiO_2 أن يحول أملاح النجنيز (II) إلى البرمنجنات وذلك في المحلول الحامضي .

ويعرف للحديد مركبات الحديدات (IV) (IV) BaFeO_3 والأورثوحيديات (IV) (IV) Sr_2FeO_4 ، كما يعرف للكوبلت مركب الأورثوكوبالتات (IV) Ba_2CoO_4 . وتتصف هذه المركبات عموماً بتجزئها في الماء ، ويذيب المركب SrFeO_4 في الأحماض محمراً الأوكسجين ومكوناً مركب الحديد (III) .

ويكون الحديد بحالة التأكسد $+4$ معقدات كاتأيونية قليلة مثل $[\text{Fe}(\text{S}_2(\text{NR}_2)_3)]^+ [\text{FeCl}_2(\text{diarsine})_2]^{2+}$ ، يستعمل الحديد فيها المدارات الهجينة $sp^3 d^2$. وهي معقدات ذات صفات بارامغناطيسية ينسجم مع وجود إلكترونين منفردين في مدارات $3d$.

ولا يكون الكوبلت والنيكل معقدات مماثلة للمعقدات التي يكونها الحديد ، غير أنه يعرف لهذين الفلزين مركبات ممتزجة مع فلزات أخرى مثل : $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CoO}_2 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 6 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

و $3\text{BaO} \cdot \text{NiO}_2 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

ويكون النيكل المعقد $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ وذلك من فلورة مزيج يتألف بنسبة مولية مقدارها 2 إلى 1 من كلوريد البوتاسيوم وكلوريد النيكل NiCl_2 على التوالي . ولقد ثبت بأن المركب $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ ذو صفات دايامغناطيسية ، مما يؤيد استعمال النيكل المدارات الهجينة $sp^3 d^2$.

مركبات حالة التأكسد +3 :

تكون هذه الفلزات أكاسيد M_2O_3 لكن الأوكسيد اللامائي الوحيد هو Fe_2O_3 . ويعرف للكوبلت إضافة إلى ذلك الأوكسيد Co_3O_4 الذي يحتوي على الكوبلت بحالتي التأكسد $2+$, $3+$ ($CoO.Co_2O_3$) . يوجد أوكسيد الحديد في خامي هيماتايت وليمونايت .

ويمكن الحصول عليه بواسطة التجزؤ الحراري وانتترات أو أوكزالات الحديد . كما يمكن الحصول عليه من إزالة الماء من الأوكسيد $Fe_2O_3.H_2O$ ويوجد في الطبيعة الأوكسيد Fe_3O_4 في خام ماجنيتايت . وإذا ما سخن هذا الأوكسيد عند درجات حرارية تزيد عن 500 مئوية يحصل منه على أوكسيد الحديد Fe_2O_3 .

وتعرف للحديد سلسلة متكاملة من ثلاثي هاليدات ويعرف للكوبلت ثلاثي فلوريد فقط ، ولم تعرف للنikkel مثل هذه المركبات . لم يسن فصل FeI_3 في حالة نقية لأنه عامل مختزل قوي ويتجزأ وفقاً للمعادلة الآتية :



وتحضر ثلاثي هاليدات الحديد بالإتحاد المباشر ، أما ثلاثي فلوريدات الكوبلت فيحضر من تفاعل الفلور مع كلوريد الكوبلتوز . لثلاثي هاليدات الحديد في المحلول المائي تركيب بوليمري ، ولها أيضاً نفس التركيب البوليمري في الحالة البخارية فوق درجات غليانها .

وهذه الهاليدات في درجات الحرارة العادية مواد صلبة ذات ألوان مختلفة . ويعد ثلاثي فلوريد الحديد مادة غير متطايرة نسبياً وقليلة الذوبان في الماء . ومحلوله المائي ذو قابلية توصيل كهربائي قليلة مما يؤيد التركيب البوليمري Fe_2F_6 .

أما ثلاثي كلوريد وثلاثي بروميد الحديد فهما من المواد المتميعة .
يذوب ثلاثي كلوريد الحديد في عدد من المذيبات العضوية ، وهو في درجات
الحرارة التي تزيد عن 750 مئوية ويتخذ التركيب FeCl_3 وفي الدرجات
الأولى يتخذ التركيب Fe_2Cl_6 .

وتتصف حالة التأكسد $3+$ للحديد بميل شديد لتكوين المعقدات
الكاتأيونية والأيونية والمتعادلة ذات التركيب $d^2 sp^3$, $sp^3 d^2$ ، يتخذ الحديد
في أغلب معقداته عدد التناسق 6 . وفي بعض آخر عدد التناسق 4 في
المركبات ذات الشكل الرباعي السطوح .

وفي هذه المعقدات يميل الحديد المتناسق مع ليجاندات مختلفة ،
وبخاصة مع السيانييد والهالوجينات وعبر ذرات أوكسجين كثير من
الليجاندات . أما ميل الحديد للتناسق مع الأمونيا والأمينات الأخرى فقليل
نسبياً ، إلا في الحالات التي تؤدي إلى تكوين حلقات كيليتية كالحلقات التي
يكونها **EDTA** وفينانثرولين وبايبريديل .

وتقتصر المعقدات الكاتأيونية للحديد تقريباً على المعقدات التي
يكونها مع ليجاندات واهبة عبر ذرات النيتروجين . تتمثل هذه بالمعقدات التي
يكونها مع الأمونيا والبيريدين . وهي معقدات ذات ثبات
قليل نسبياً . فالمعقد $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ يتجزأ مباشرة بواسطة الماء
مخلفاً أوكسيد الحديد المائي .

ولكن معقداته الكيليتية مع أورثوفينا نثرولين أو مع بابيريديل
مثل : $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$ فهي تتصف بثبات عالي نسبياً
وبخاصية نحو التجزؤ في الماء أو نحو تفاعلات التعويض . وفي هذه
المعقدات تستعمل المدارات الهجينة $d^2 sp^3$.

والمعقدات الأنيونية للحديد بحالة التأكسد +3 كثيرة جداً ، يتمثل أغلبها بالتناسق مع أيون الهاليدات أو عبر ذرات الأوكسجين للجاندات الواهبة . تحضر أغلب معقداته الهاليدية من تفاعل أيون الهاليد مع ثلاثي هاليد الحديد .

ومعقدات الفلورو المعروفة تشمل $(\text{FeF}_6)^{3-}$ ، $(\text{FeF}_5\text{H}_2\text{O})^{2-}$ وهي معقدات ثمانية السطوح تركيبها $d^2 sp^3$ وذات صفات بارامغناطيسية تتفق مع وجود خمسة إلكترونات منفردة في مدارات 3d . ومعقدات الكلورو تماثل معقدات الفلورو من حيث التركيب والخصائص المغناطيسية .

ومعقدات البرومو قليلة نسبياً وتتخذ الصيغة $\text{M}_2\text{FeBr}_5 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ وهي ثمانية السطوح أيضاً . ومن المعقدات الرباعية السطوح التي أمكن تحضيرها هي $(\text{FeF}_4)^-$ ، $(\text{FeCl}_4)^-$ ، $(\text{FeBr}_4)^-$.

يتناقص ثبات المعقدات الهاليدية نحو التجزؤ بإزدياد حجم أيون الهاليد . ولهذا السبب لا يمكن بلورة معقدات البرومو من الماء دون أن تتجزأ . المعقدات الأنيونية الناتجة عبر التناسق مع ذرات الأوكسجين تشمل المعقدات الناتجة باستعمال الأوكزالات والكربونات .

فمع أيون الأوكزالات تعرف المعقدات ذات الصيغ $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ، $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ، وهي معقدات ذات ثبات نسبية يزيد عن ثبات المعقدات المماثلة التي يكونها الحديد مع أيون الكربونات .

وتعد معقدات السيانييد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ، $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ خاملة على نحو خاص نحو تفاعلات التعويض . وفي معقدات السيانييد تستعمل المدارات الهجينة $d^2 sp^3$ وهي معقدات بارامغناطيسية يتفق عزمها المغناطيسي مع وجود إلكترون منفرد واحد في مدارات 3d .

أما المعقدات غير الألكترونية فتشمل معقدات الحديد مع أسيتيل
أسيتون ومشتقاته ومع حامض الساليسيليك ومشتقاته . فمع أسيتيل أسيتون
تتخذ هذه المعقدات الصيغة $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$. تتصف هذه المعقدات بقابلية
ذوبانها في بعض المذيبات العضوية ومقاومتها لتأثير الأحماض .

والكوبلت بحالة التأكسد $3+$ يكتسب استقرارية كبيرة بتكوينه
للمعقدات يتخذ في أغلب هذه المعقدات عدد التناسق 6 وفي البعض
الآخر عدد التناسق 4 . وفي أغلب المعقدات ذات التناسق السداسي تستعمل
المدارات الهجينة $d^2 sp^3$ ، إلا في معقدات قليلة مثل $(\text{COF}_6)^{3-}$ فهو يستعمل
المدارات الهجينة $sp^3 d^2$.

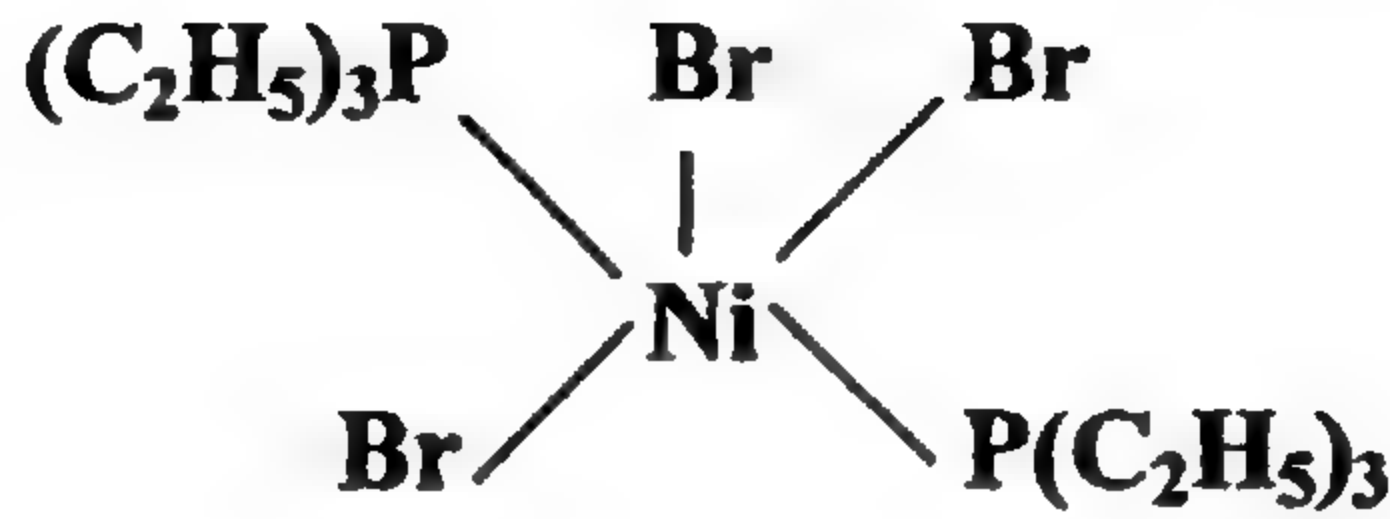
وأكثر المعقدات استقراراً هي تلك التي يكونها عبر التناسق مع ذرات
النايتروجين ، وخاصة في المعقدات الكيليتية . فمع الأمونيا يعطي المعقد
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ومع إيثيلين ثنائي أمين يعطي المعقد $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. كما
يعطي معقدات كاتايونية أخرى تتخذ الصيغ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ ،
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4]^+$ ، $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ، $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$.

ويكون الكوبلت عدداً من المعقدات متعددة النواة . وهذه معقدات
تحتوي على مجموعات جسرية تتكثل بأيون الأميدود NH_2^- ،
أيون الهيدروكسو OH^- وأيون البيروكسو O_2^{2-} . والمثال التالي
يبين تركيب هذه المعقدات . معقد يحتوي على مجموعة بيروكسو
جسرية $[(\text{NH}_3)_5\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$

والنيكل بحالة التأكسد $3+$ يكون المعقد $\text{NiBr}_3, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{p}$
وذلك من أكسدة المركب $\text{NiBr}_3, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{p}$ ذي الشكل المربعي
المستوي بواسطة البروم . يتخذ النيكل في هذا المركب عدد التناسق 5 ولقد

اعطي له شكل الهرم المربعي استناداً الي عزم ثنائي القطب
(2.5 D) المقيس .

ودلت القياسات المغناطيسية علي عزم مغناطيسي لهذا المركب
يتفق مع الكترون منفرد واحد. وهذا الالكترون المنفرد اما ان يوجد
في مدار 3d او يرفي الي حد مدارات 4p. الشكل الاتي يوضح
تركيب هذا المركب .



ويكون النيكل ايضاً معقدات ثمانية السطوح مستقرة مع مركب اورثو
- بس (داي مثيل آرسينو) بنزين وصيغة المركبات الناتجة هي $Ni X_2$
 $[C_6H_4(As(CH_3)_2)_2]_2Cl$. يفترض أن تركيب هذه المعقدات هو d^2sp^3
حيث يرفي الالكترون المنفرد الي مدار 5s. وهذه الترقية تسهل اكسدة
Ni(III) الي Ni(IV) .

مركبات حالة التأكسد 2+ :-

تكون هذه العناصر جميعاً اوكسيدات لحالة التأكسد 2+ وهي تحضر
من حرق الأملاح الأوكسجينية $NiCO_3, CoCO_3, FeC_2O_4$ بمعزل عن
الهواء وهيدروكسيدات هذه العناصر معروفة ايضاً وهي تحضر من معاملة
الأملاح المناسبة في محلول قاعدي .

ويعد أوكسيد الحديدوز FeO قاعدياً بالدرجة الاولى وكذلك
هيدروكسيد الحديدوز $(Fe(OH)_2)$. فهما ينوبان الأحماض مكونين ايون

الحديدوز المائي $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ الذي يعد المصدر الرئيسي لكثير من الاملاح المتبلورة. يذوب هيدروكسيد الحديدوز في محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز معطياً المركب $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ، الذي يمكن بلورته من المحلول .

ويتأكسد هيدروكسيد الحديدوز عند تركه بالهواء ليعطي اوكسيد الحديد المائي. وهيدروكسيد الكوبلتوز يذوب في الأحماض المخففة مكوناً ايون الكوبلتوز المائي $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

ويذوب هيدروكسيد الكوبلتوز في محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز معطياً المركب $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_6]$ الذي يتأكسد مباشرة في الهواء ويتحلل في الماء مخلفاً الهيدروكسيد الاصل. وهيدروكسيد النيكل يعطي في المحاليل الحامضية الايون مكوناً $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

ويعد ايون $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ مصدراً رئيسياً لكثير من الاملاح البسيطة وهذه الاملاح قابلة للذوبان في الماء ومن بين هذه الاملاح الكلوريد والبروميد والايوديد والنترات والكبريتات والخلات. ويمكن بلورة هذه الاملاح من المحاليل المائية .

والاملاح التي لا تذوب في الماء هي الاوكزالات والكربونات والفوسفات والكبريتيد. وتحضر الهاليدات اللامائية من اختزال ثلاثي الهاليد المناسب بواسطة الهيدروجين او من تسخين الفلز وهاليد الهيدروجين ويحضر بروميد الحديد وايوديده بواسطة الاتحاد المباشر .

والكوبلت والنيكل يكونان املاحاً بسيطة قابلة للذوبان في الماء وتشمل هذه الاملاح الهاليدات والنترات والكبريتات والخلات. وكما هي الحال مع

املاح الحديد المماثلة يحصل علي املاح الكوبلت والنيكل من المحلول بمثابة مواد متبلورة مائية. والاملاح غير القابلة للذوبان تماثل المركبات الخاصة بالحديد. يعرف للكوبلت والنيكل سلسلة متكاملة من الهاليدات ويحصل عليها بواسطة الاتحاد المباشر .

كما ان الحديد بحالة التأكسد $2+$ وكذلك النيكل بصورة خاصة يكونان كثيراً من المركبات المعقدة المستقرة. وأن الكثير من المركبات المعقدة للكوبلت غير مستقرة وبصورة خاصة نحو التأكسد. تعد معقدات الحديد (II) مع الليجاندات الكيلينية مثل المعقد $[\text{Fe}(\text{O-phen})_3]^{2+}$ أكثر خمولاً نحو تفاعلات التعويض من المعقدات التي تكونها الليجاندات البسيطة .

ولا يمكن ان يعزي خمول المركبات الي التأثير الكيليني لان معقدات كليلية مثل $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ او $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ فعالة جداً نحو تفاعلات التعويض. ويعد معقد السيانيد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ من مركبات الحديد القليلة جداً التي تتصف بخمولها النسبي .

ويلاحظ ان اغلب معقدات الحديد بحالة التأكسد $2+$ هي ذات تناسق سداسي. وازضافة الي ذلك يكون الحديد معقدات ذات تناسق رباعي مثل $[\text{Fe}(\text{acac})_2]$. والكوبلت بحالة التأكسد $2+$ ميل للتناسق مع الليجاند من خلال ذرات النيتروجين . ومن المعقدات التي يكونها مع الامونيا تتخذ الصيغ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co} \text{X}_2(\text{NH}_3)_4]$ وهذه ذات تناسق سداسي، والمعقد $[\text{CoX}_2(\text{NH}_3)_2]$ ذو تناسق رباعي ويتخذ شكل المربع المستوي .

كما أن المعقدات التي يكونها الكوبلت من خلال تناسقه مع ذرات الاوكسجين ومن امثلتها. $[\text{CO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{CO}(\text{acac})_3]^-$, $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. تتصف هذه المعقدات بكونها حساسة جداً

نحو التأكسد وإذا ما أريد تحضيرها ينبغي منع اتصال مزيج التفاعل بالأكسجين .

ويعرف للكوبلت أيضاً معقدات مع الهاليدات والسيانيد والثايوسيانييد. كما أن إضافة وفر من أيون السيانيد إلى أحد أملاح الكوبلت (II) تؤدي إلى تكوين معقد السيانيد $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$. إن هذا المركب في المحلول ذو صفات بارامغناطيسية تتفق مع وجود إلكترون منفرد واحد .

وفي الحالة الصلبة يعدّ ذا صفات ديامغناطيسية مما يشير إلى اتخاذ هذا المركب في الحالة الصلبة تركيباً داخلياً. وتعدّ معقدات الكوبلت (II) ذات التناسق السداسي والتناسق الرباعي من معقدات الأوربتال الخارجي .

كما أن أكثر معقدات النيكل استقراراً هي المعقدات التي يكونها وهو في حالة التأكسد +2 وفي معقداته يتخذ عددي التناسق 4,6 يلاحظ أن بعض معقدات عدد التناسق 4 هي ذات صفات بارامغناطيسية تتفق مع الكرونيين منفردين في مدارات 3d .

وهذه المركبات ذات لون أخضر أو أزرق. يستعمل النيكل في هذه المعقدات المدارات الهجينة sp^3 . ومن أمثلة هذه المركبات $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$. لاشك أن الشكل الذي تتخذه هذه المركبات هو الشكل الرباعي السطوح .

والمركبات ذات التناسق الرباعي والصفات الديامغناطيسية هي عادة حمراء اللون أو صفراء. يستعمل النيكل فيها المدارات الهجينة dsp^2 وتتخذ شكل المربع المستوي. ومن الأمثلة نذكر معقد النيكل المشهور مع ثنائي مثيل جلايو كسيم (DMG) ذي الصيغة $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ وكذلك المعقد $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

ان المعقدات ذات التنسيق السداسي للنيكل هي اكثر عدداً من مركبات التنسيق الرباعي. ومن المعقدات البارامغناطيسية نذكر $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ وهذه المركبات عادة ذات لون ازرق او اخضر واحياناً تكون ذات لون وردي .تتفق بارامغناطيسية هذه المركبات مع وجود الكترونين منفردين في مدارات 3d وهي تتبنى المدارات الهجينة sp^3d^2 .

وهناك معقد دايا مغناطيسي واحد يتخذ النيكل فيه التنسيق السداسي وهو معقد $[\text{Ni}(\text{diarsine})_3]^{2+}$ ويعتقد ان المدارات الهجينة المستعملة من قبل النيكل هي مدارات d^2sp^3 . يظهر ان الالكترونين المنفردين الموجودين اصلاً في مدارات 3d قد رقياً الى مدار 5S .

وعلى العموم تعد معقدات النيكل (II) مع الامونيا واثيلين ثنائي امين والاوكزالات والسيانيد فعالة نسبياً نحو التعويض بليجانندات اخري .ومن ناحية اخري تعد للمعقدات مثل $[\text{Ni}(\text{o-phen})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ خاملة نسبياً نحو تفاعلات التعويض .

الطائفة الثامنة : فلزات البلاتين :-

$\text{Ru}d^75s^1$	$\text{Rh}4d^85s^1$
$\text{Pd}4d^{10}$	$\text{Os}5d^66s^2$
$\text{Ir}5d^9$	$\text{Pt}5d^96s^1$

ويبين الجدول التالي بعض خصائص هذه العناصر :

بعض خصائص عناصر البلاتين

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	الخصائص
12.30	12.42	12.03	22.7	22.65	21.45	الكثافة (غم/سم ³)
2400	1966	1555	2700	2454	1774	درجة الانصهار (°م)
4200	3900	3170	4600	4500	3800	درجة الغليان (°م)
						نصف القطر الايوني (Å°)
0.81	0.80	0.85	0.88	0.92	0.96	M ²⁺
0.72	0.72	0.74	0.78	0.80	0.83	M ³⁺
1.241	1.247	1.278	1.755	1.260	1.290	نصف القطر التساهمي (Å°)
7.5	7.7	8.3	8.7	9.2	8.8	طاقة تأين الإلكترون الاول (ev)
						جهد التأكسد (ev) للتفاعلات
			-0.987		-1.2	M → M ²⁺ + 2e
		-0.8		-1.15		M → M ³⁺ + 3e

ويتضح التصرف النبيل لهذه العناصر من مقارنة جهد التأكسد كما في الجدول السابق للتحويل $M \rightarrow M^{2+} + 2e$ مع جهد التأكسد لنفس التحول لعناصر ثلاثية 3d، إذ يلاحظ أن عناصر ثلاثية 3d أكثر فعالية كيميائية بكثير من عناصر البلاتين .

وأيضاً الفرق الواضح بينهما أيضاً هو قدرة وجود مركبات بسيطة لفلزات البلاتين باستثناء مركبات قليلة للبلاديوم بحالة التأكسد +2 ، مقارنة بالمركبات البسيطة لعناصر ثلاثية 3d .

تشكل هذه العناصر ثلاثيتين وهما ثلاثية 4d (فلزات Pd, Rh, Ru) وثلاثية 5d (فلزات Pt, Ir, Os) . تميل هذه العناصر لإظهار حالات تأكسد

متعددة وإن الميل لبلوغ أعلى حالة تأكسد يتناقص بزيادة العدد الذري في كلتا الثلاثين .

وإن أعلى حالة تأكسد $8+$ تلاحظ لعنصري Os,Ru فقط. وأكثر حالات التأكسد شيوعاً للعناصر بصورة منفردة هي $(3+,2+)$ لعنصر Ru و $(3+)$ لعنصر Rh ، $(4+,2+)$ لعنصر Pd ، $(8+,6+,4+)$ لعنصر Os و $(4+,3+)$ لعنصر Ir و $(4+,2+)$ لعنصر Pt .

وعلى الرغم من التشابهات الأفقية في السلوك الكيميائي الذي يلاحظ لعناصر البلاتين ، إلا أن التشابه العمودي في السلوك بين كل عنصرين $(5d,4d)$ يكون أكثر وضوحاً ولهذا السبب سندرس كيمياء هذه العناصر بشكل ثنائيات ضمن الإطار العام وهذه الثنائيات هي Pt,Pd,Ir,Rh,Os,Ru .

العناصر :-

وجد أن نسبة انتشار فلزات البلاتين في الطبيعة قليلة جداً، إذ تبلغ نسبة وجود البلاتين في قشرة الأرض $5 \times 10^{-7} \%$ والبلاديوم $1 \times 10^{-6} \%$ وتبلغ حوالي $10^{-7} \% \times 1$ لكل من العناصر الأخرى ، وهذه العناصر غالباً ما توجد بهيئة فلزات معاً أو بهيئة سبائك أو ممتزجة مع خامات عناصر أخرى كالنحاس والفضة والذهب والحديد والنيكل .

ويتطلب فصل عناصر البلاتين عن العناصر التي توجد معها وكذلك فصلها عن بعضها يتطلب عمليات شاقة ومعقدة لا مجال لذكرها في هذا المجال . غير أن طرق الفصل والتنقية المتبعة أعطت عناصر تتراوح درجات نقاوتها ما بين 99.7 إلى 99.9% .

الروثينيوم والاوسميوم عنصران رماديان تغلب عليهما الطبيعة الهاشة . الروديوم والاييريديوم فلزان صلدان ذوا لون أبيض ، لكن الروديوم قابل للسحب والاييريديوم هش وذو قابلية للسحب

منخفضة .البلاديوم والبلاتين عنصران نوا لون ابيض لامع وهما اكثر
طراوة من بقية عناصر البلاتين الاخري .

ويحصل علي جميع عناصر البلاتين بمثابة مسحوق اسود ناعم وذلك
من اختزال مركباتها اما في المحلول او في الحالة الصلبة.وفي هيئة
المسحوق الناعم تمتلك هذه العناصر وبخاصة البلاديوم والبلاتين قابلية
امتصاص للهيدروجين عالية جداً .

فعلي سبيل المثال يستطيع البلاديوم عند درجات الحرارة العادية
امتصاص كميات من الهيدروجين يتراوح حجمها ما بين 350 الي 850 مرة
من حجم العنصر نفسه.

وعلي الرغم من السلوك الكيميائي النبيل لعنصر البلاتين تلاحظ فيما
بينها درجات فعالية كيميائية مختلفة.فعلي سبيل المثال يلاحظ ان الاوسميوم
والبلاديوم فقط يذوبان في حامض النيتريك،وان الاسميوم والبلاديوم والبلاتين
فقط يذوبان في الماء الملكي .

الروثينيوم والاسميوم :-

1- لم يتأكد بصورة جيدة تكوين الروثينيوم والاسميوم بحالة التأكسد +2
مركبات بسيطة .ولقد تبين انهما يوجدان بحالة التأكسد هذه في جزيئات
عميقة مثل ثنائي كبريتيد الروثينيوم RuS_2 وثنائي كبريتيد الاوسميوم
 OsS_2 وهناك دليل ضعيف علي وجود المركب $RuCl_2$ الناتج من
اختزال المركب $RuCl_3$.

كما ان حالة التأكسد +2 معروفة للروثينيوم بصورة جيدة في
المركبات المعقدة ذات التناسق السداسي مثل $[Ru(bipy)_3]Cl_2$ الذي

يحضر بالاتحاد المباشر بين RuCl_3 وبإيريديل، حيث يختزل Ru(III) ويتكون المعقد المطلوب. وكذلك مع ثلاثي بيريديل.

وتتصف هذه المعقدات بثبات كبير وهي تقاوم تأثير الأحماض والقواعد، كما تقاوم التجزؤ الحراري. وقد حضر للروثينيوم معقد السيانو $[\text{Ru(CN)}_6]^{4-}$. يبدو أن المعقدات الكاتأيونية للاسميوم بحالة التأكسد $+2$ نادرة جداً.

غير أن معقداته الانيونية تشبه المعقدات التي يكونها الحديد لنفس حالة التأكسد أن جميع المعقدات التي يكونها الروثينيوم والاسميوم ذات صفات دايا مغناطيسية وهي من نوع المعقدات ذات الأوربتال الداخلي (d^2sp^3) .

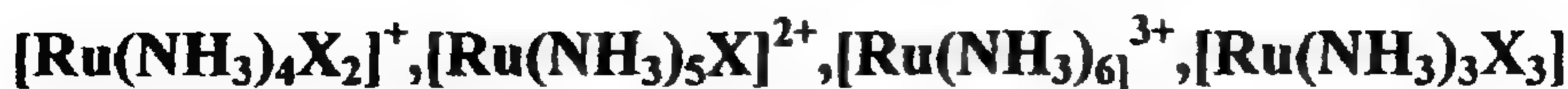
2- يعد المركب RuCl_3 أهم مركب للروثينيوم بحالة تأكسد $+3$. وهو يحضر من تفاعل الكلور مع الفلز عند درجة حرارة 450 مئوية. أو يحضر من تبخير محلول لرباعي أوكسيد الروثينيوم في حامض الهيدروكلوريك وتمرار تيار من غاز كلوريد الهيدروجين.

وبجانب هذا المركب يعرف للروثينيوم جميع ثلاثي الهاليدات الأخرى. ويحضر ثلاثي فلوريد الروثينيوم من تفاعل حماسي فلوريد الروثينيوم مع وفرة من اليود عند درجة حرارة 150 مئوية



كما أن حالة التأكسد $+3$ غير شائعة لعنصر الاسميوم غير أن ثلاثي كلوريد الاسميوم معروف بهياة بوليمرية، وأن عدداً من المعقدات الانيونية معروف أيضاً.

وتعد المعقدات الامينية والمعقدات الهاليدية اشهر ما يعترف لحالة التأكسد +3 للروثينيوم. المعقدات الامينية تشمل:



وهذه المعقدات، وخاصة المعقدات الثلاثة الاخيرة خاملة بالنسبة لتفاعلات التعويض عن الامونيا، افضل ما يمكن التعويض عنه في المركب الاول هو جزيئة امونيا واحدة فقط.

وللمعقدات الامينية خصائص بارامغناطيسية تتفق مع وجود الكترون واحد في مدارات 4d. تتكون المعقدات الهاليدية للروثينيوم مع الكلور والبروم فقط وتتخذ صيغاً تتراوح بين $(\text{RuX}_4)^-$, $(\text{RuX}_7)^{3-}$ يعرف للاوسميوم معقدات مثل $[\text{Os}(\text{NO}_2)_5]^{2-}$, $[\text{OsCl}_6]^{3-}$ ، اضافة الي المركب البسيط $\text{Os}(\text{NO}_3)_3$

3- حالة التأكسد +4 غير شائعة لعنصر الروثينيوم والمركبات التي يكونها قليلة جداً اذا ما قورنت بمركبات الاوسميوم في حالة التأكسد +4 المفضلة لديه. ويحضر الاوكسيد RuO_2 من تسخين فلز الروثينيوم في الاوكسجين. ويحضر الاوكسيد OsO_2 .

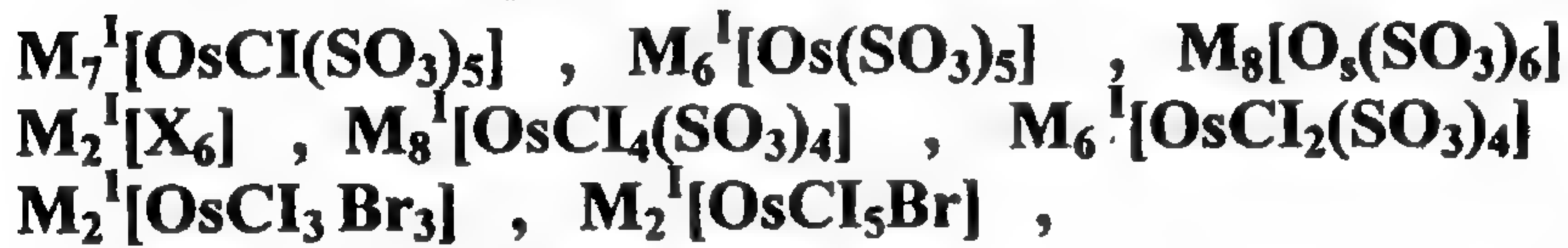
ويتصف RuO_2 بفعاليته الكيميائية المنخفضة وهو يختزل بواسطة الهيدروجين. اما OsO_2 فيمكن اختزاله بواسطة الهيدروجين او اكسدته بواسطة الهواء إن الهاليد الوحيد المعروف للروثينيوم في حالة التأكسد +4 هو $\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

اما هاليدات الاوسميوم فتشمل $\text{OsI}_4, \text{OsCl}_4, \text{OsF}_4$. ويحضر OsCl_4 بواسطة الاتحاد المباشر عند درجات حرارية عالية.

أما OsI_4 فيحضر من تبخير محلول OsO_2 المائي في حامض الهيدروأبديك .

كما ان للمعقدات الهاليدية التي يكونها الروثينيوم بحالة التأكسد $+4$ مع الكلور والبروم يتخذ أغلبها الصيغتين $[\text{RuX}_5\text{OH}]^{2-}$, $[\text{RuX}_6]^{2-}$ اما عنصر الاوسميوم فيكون معقدات كثيرة أغلبها انيونية وذات تناسق سداسي وذات صفات بارامغناطيسية تستغل فيها المدارات الهجينة d^2sp^3 .

وأغلب معقدات الاوسميوم تحتوي علي مجموعة SO_3 او ذرات الهيدروجين او كليهما معاً. والصيغ الاتية امثلة علي هذه المركبات :



4- حالة التأكسد $+5$ غير معروفة لعنصر الاوسميوم. والمركبات الوحيدة المعروفة للروثينيوم بهذه الحالة التأكسدية تشمل المركب RuF_5 والمعقدات المشتقة منه. ويحضر RuF_5 بواسطة الاتحاد المباشر عند درجات حرارية عالية. وهذا المركب يعاني تجزؤاً في الماء ويعد الاوكسيد RuO_4 من بين نواتج التجزؤ .

والمعقدات المعروفة صيغتها $\text{M}^1[\text{RuF}_6]$ حيث M تمثل احد عناصر البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم وتحضر هذه المعقدات من تفاعل الفلور مع مزيج يحتوي علي ثلاثي هاليد الروثينيوم وكلوريد الفلز القلوي عند درجة حرارة 350 مئوية .

5- حالة التأكسد $+6$ معروفة لعنصري Os, Ru ، وقد لاحظنا انها معروفة ايضاً بالنسبة للحديد [حديدات (VI)]. يطلق اسم روثنينات (VI) علي مركبات الروثينيوم، وبأسم او

سميات (VI) علي مركبات الاوسميوم. والصيغة العامة لهذه المركبات هي K_2MO_4 .

إن حالة التأكسد +6 معروفة أكثر بالنسبة لعنصر الاوسميوم. يعرف لعنصر الاوسميوم عدد كبير من المركبات وهي تشمل الاوسمات $M_2^I(OsO_3X_2), M_2^I[OsO_2X_4]$.

ويعد الاوسميوم العنصر الوحيد من بين عناصر البلاتين في تكوينه معقدات تحتوي علي النيتروجين تسمى نايتريلوهاليدات تتخذ هذه المعقدات الصيغتين $M_2^I[OsNX_5], M^I[OsNX_4]$.

6- وحالة التأكسد +7 لم تعرف لفلزات البلاتين، الا بدرجة محدودة فقط وذلك لعنصر الروثينيوم. وهي تتمثل بالصيغة $M[RuO_4]$. تحضر هذه المركبات من أكسدة أملاح الروثينيوم $M_2[RuO_4]$ في محلول قاعدي بواسطة الكلور .

7- بينما حالة التأكسد +8 معروفة لعنصر الاوسميوم وهي تتمثل بالأكسيد OsO_4 والمركبات المعقدة المشتقة منه . اما بالنسبة لعنصر الروثينيوم فهي معروفة فقط في الأكسيد RuO_4 .

ويعد الأكسيد OsO_4 الناتج النهائي لأكسدة الاوسميوم او احد مركباته بواسطة الاوكسجين او بواسطة عوامل مؤكسدة اخري مثل حامض النيتريك المركز الساخن او حامض الكبريتيك المركز الساخن.

الروديوم والايريديوم :-

إن مركبات الروديوم والايريديوم ،علي غرار مركبات الكوبلت، تكتسب ثباتها من خلال تكوين المعقدات. ولا يوجد لهذين العنصرين مركبات

ايونية بسيطة او مركبات تساهمية بسيطة ثنائية العنصر مع اي من العناصر الكهروسالبية مثل الاوكسجين والكبريت والفلور او الكلور فمركباتها الثنائية العنصر هي اما معقدة او تشكل جزيئات عملاقة .

فان وجدت مركبات بسيطة ثنائية العنصر فهي تعزي بالدرجة الاولى لفلز الايريديوم في حالة التاكسد $4+$ او حالة التاكسد $6+$. وأن اكثر حالات التاكسد استقراراً لهذين الفلزين هي $3+$ للروديوم و $3+, 4+$ للايريديوم.

وفيما يلي نستعرض باختصار المركبات المعروفة لهذين الفلزين في حالات التاكسد المختلفة وسنذكر الاهتمام علي حالات التاكسد المستقرة المذكورة اعلاه .

1- ان المركبات الثنائية العنصر الوحيدة المعروفة للروديوم في حالة التاكسد $2+$ هما الاوكسيد RhO وثنائي الكلوريد $RhCl_2$ وحتى هذان المركبان يشك في وجودهما لانهما علي درجة كبيرة من عدم الاستقرار .

وتكتسب حالة التاكسد $2+$ ثباتها من خلال تكوين المعقدات وخاصة مع البيريدين او ثلاثي ارسين مثل $[Rh(AsR_3)_4X_2], [Rh(py)_6]X_2$. ويحضر المركب الاول من اختزال ثلاثي هاليد الروديوم بواسطة حامض الهايوفوسفوروز بوجود البيريدين بكمية وافية .

ويحضر المركب الثاني من تفاعل ثلاثي هاليد الروديوم ومسحوق الفلز وثنائي ارسين بوجود حامض الهايوفوسفوروز

كعامل مختزل يعرف للايريديوم المركب IrS وثنائي الهاليدات وعدد قليل جداً من المعقدات مثل $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{4-}$.

2- تشمل المركبات البسيطة للروديوم في حالة التأكسد $+3$ اوكسيد الروديوم بهيئتين لامائية Rh_2O_3 ومائية $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ وتعرف له ايضاً جميع ثلاثي الهاليدات وهي تحضر بواسطة الاتحاد المباشر. ثلاثي فلوريد الروديوم وكذلك ثلاثي كلوريد لا ينوبان في الماء ولا في الأحماض.

ويمثل الشكل البلوري لثلاثي كلوريد الروديوم وحدات من اشكال ثمانية السطوح تشكل تركيباً ثلاثي البعد غير محدود، وفي كل وحدة من هذه الوحدات تتناسق ذرة الروديوم مع ست ذرات كلور. يوجد ثلاثي كلوريد الروديوم بهيأة اخري. اذ عند تبخير الاوكسيد $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ المذاب في حامض الهيدروكلوريك يحصل علي المركب $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

ولا يمكن ترسيب الكلوريد مباشرة من هذا المركب. وهذا يدل علي ان ايونات الكلوريد تشكل جزءاً من كرة التناسق، وان المركب يوجد بهيأة معقد ثماني السطوح.

والروديوم سداسي التناسق في اغلب المعقدات التي يكونها بحالة التأكسد $+3$ واغلب هذه المعقدات خاملة نحو تفاعلات التعويض لانها من المعقدات ذات المدار الداخلي d^2sp^3 . حيث الكترونات d^6 تزوج في بقية مدارات d ولا مجال لحصول تفاعلات التعويض من خلالها.

ان معقداته الامينية كاتايونية وهي تشبه مثيلاتها لمعقدات الكوبلت. ومن هذه المعقدات التي امكن تشخيصها بصورة جيدة

معقدات صيغها $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$, $[\text{Rh}(\text{en})_3]\text{X}_3$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$. تتصف المعقدات الكليئية بأنها ذات نشاط ضوئي. ويكون الروديوم ايضاً معقدات غير ايونية مثل $[\text{Rh}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Rh}(\text{py})_2\text{Cl}_4]^-$.

كما يكون معقدات انيونية مثل $[\text{Rh}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^{2-}$ $[\text{Rh}(\text{py})_2\text{Cl}_4]^-$, وهذه معقدات حساسة لتفاعلات التعويض ويسهل استبدال هالوجين كرة التناسق بواسطة الماء. يكون الروديوم معقدات انيونية مع جميع الهالوجينات.

ويعطي مع الفلور معقدات صيغتها $[\text{RhF}_6]^{3-}$ فقط. لكنه مع الكلور او مع البروم يعطي اربعة انواع من المعقدات وهي $\text{M}_2\text{RhX}_5, \text{M}_3(\text{RhX}_6), \text{M}_3\text{Rh}_2\text{X}_9, \text{M}_4\text{RhX}_7$.

والاكثر شيوعاً من بين هذه المعقدات هي معقدات الصيغتين الاولى والثانية. ومن المعقدات الانيونية الاخرى التي يكونها الروديوم نذكر $\text{M}_3[\text{Rh}(\text{CN})_6], \text{M}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3], \text{M}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$.

ويعد اوكسيد الايريديوم Ir_2O_3 وهاليداته IrX_3 افضل ما يعرف من المركبات البسيطة لهذا العنصر بحالة التأكسد +3 يحضر اوكسيده من تفاعل $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ مع كربونات الصوديوم. ولقد حضرت جميع ثلاثي هاليداته باستثناء IrF_3 .

ان معقداته التي يكونها بحالة التأكسد +3 جميعها سداسي التناسق يكون مع الكلور والبروم واليود معقدات صيغتها $\text{M}_3[\text{IrX}_6]$ ، ومع الكلور والبروم معقدات صيغتها $\text{M}_2[\text{IrX}_5\text{H}_2\text{O}]$.

3- حالة التأكسد +4 للروديوم نادرة جداً. ويتوفر دليل علي تكون RhF_4 بمثابة مركب متطاير وذلك من تفاعل الروديوم مع الفلور عند درجة حرارة 50 مئوية ان مركبات الايريديوم لحالة التأكسد هذه فتشمل اوكسيده وهاليداته من المعقدات الانيونية .

ويحضر الاوكسيد IrO_2 من تفاعل الفلز مع الهواء عند درجات حرارية عالية وقد حضرت هاليداته مع الفلور والكلور وهي مركبات غير مستقرة . واهم معقداته هي التي يكونها مع الهالوجينات وتتخذ الصيغة $M_2[IrX_6]$.

البلاديوم والبلاتين :-

التشابه في السلوك الكيميائي بين هذين الفلزين واضح اكثر مما عليه بين فلزي الروثينيوم والاوسميوم او بين فلزي الروديوم والايريديوم . يتصف البلاديوم والبلاتين في مركباتهما البسيطة والمعقدة لحالتي التأكسد +2, +4 غير ان حالة التأكسد الاخيرة للبلاتين تعد اكثر استقراراً مما للبلاديوم .

1- المركبات البسيطة الشائعة للبلاديوم في حالة التأكسد +2 تشمل اوكسيده PdO وكبريتيده PdS ونتراتيه $Pd(NO_3)_2$ وكبريتاتيه $PdSO_4$. لا يتأثر البلاديوم بالهواء عند درجات الحرارة الحمراء . وهذا الاوكسيد غير قابل للذوبان في جميع الأحماض .

ويختزل هذا الاوكسيد بواسطة الهيدروجين عند درجات الحرارة العادية ويحضر الكبريتيد PdS بواسطة الاتحاد المباشر بواسطة التسخين، او يحضر بترسيبه من احد املاح البلاديوم البسيطة مثل $Pd(NO_3)_2$ بواسطة كبريتيد الهيدروجين .

تحضر هاليدات البلاتيوم pdX_2 اما بواسطة الاتحاد المباشر عند درجات الحرارة العالية (pdCl_2) او بواسطة تفاعل حامض الهيدروفلوريك مع نترات البلاتيوم (pdF_2) ويحضر pdBr_2 بواسطة الاتحاد المباشر بوجود حامض النايتريك .

والمركب pdF_2 ذو خصائص ايونية في حالته الصلبة ويتألف من وحدات ثمانية السطوح اما المركب pdCl_4 ويتألف من سلسلة غير محدودة من وحدات PdCl_4 وكل وحدة من هذه الوحدات تتخذ شكل المربع المستوي .

ومركبات البلاتين البسيطة لحالة التأكسد $+2$ تشبه الي حد كبير جداً مركبات البلاتيوم المماثلة. ويحضر الاوكسيد PtO بالاتحاد المباشر عند درجة حرارة 440 مئوية وضغط من الاوكسجين 10 جوي ولهذا الاوكسيد تركيب بلوري يشبه تركيب PdO .

ويحضر هيدروكسيد البلاتين Pt(OH)_2 من تفاعل هيدروكسيد البوتاسيوم KOH مع محلول المركب $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ في جو خامل وتحضر هاليدات البلاتين بطرق تشبه طرق تحضير هاليدات البلاتيوم . جميع هاليدات البلاتين غير قابلة للذوبان في الماء . يذوب PtCl_2 في حامض الهيدروكلوريك مكوناً المعقد الحامضي $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$.

ومعقدات البلاتيوم والبلاتين بحالة التأكسد $+2$ تتخذ شكل المربع المستوي . وتعمل المدارات الهجينة dsp^2 وهي معقدات دايامغناطيسية . ومعقدات البلاتين اكثر استقراراً نسبياً من معقدات البلاتيوم ، وتعد خاملة نحو تفاعلات التعويض .

ويكون البلاتيوم مع الهالوجينات ومجموعة السيانيد ومجموعة النايترو معقدات صيغتها $\text{M}_2[\text{pdX}_4]$ ويكون مع الامونيا نوعين من

المعقدات $[Pd(NH_3)_2X_2]$, $[Pd(NH_3)_4]X_2$ يوجد النوع الثاني من هذه المعقدات بهيأتي سر - وترانز .

وعلي غرار البلاتيوم، يكون البلاتين بحالة التأكسد +2 معقدات مع الهالوجينات صيغتها $M_2[PtX_4]$ وكذلك يكون معقدات امينية وافضل ما يعرف عنه معقداته الانيونية وهي معقدات الكلورو ومشتقاتها وتحضر هذه المعقدات من تفاعل $PtCl_2$ مع محلول قاعدي يحتوي علي كلوريد عنصر قوي .

ويعرف من معقداته الامينية ثلاثة انواع وهي $[Pt(NH_3)_2X_2]$, $[Pt(NH_3)_4]X_2$, $[Pt(NH_3)_3X]X$ والنوع الاخير يوجد بهيأتي سر - وترانز اضافة الي انواع المعقدات المذكورة اعلاه يكون البلاتيوم والبلاتين معقدات تحتوي علي مجموعات عضوية مثل R_2S ومجموعات ثلاثي فوسفين R_3P او ثلاثي آرسين R_3AS .

2- وتعرف مركبات بسيطة وقليلة نسبياً للبلاتيوم بحالة التأكسد +4 وهذه المركبات تشمل الاوكسيد والكبريتيد والبلاتين هو الاخر يكون مثل هذه المركبات ، غير انه يكون ايضاً سلسلة متكاملة من رباعي هاليدات .

ويكون البلاتيوم معقدات هاليدية مع الكلور او البروم صيغتها العامة $M_2[pdX_6]$ ويكون ايضاً معقدات اخري مثل : $[pd(py)_2Cl_2]Cl_2$ المعقدات الشائعة للبلاتين سداسية التناسق وانواعها الرئيسة تشمل الامينات والمعقدات الهالوجينية .

ومن امثلة هذه المعقدات $[Pt(NH)_6]Cl_4$, $K[Pt(NH_3)Cl_5]$ والمعقدات الواقعة بين هذين النوعين ومعقداته الهالوجينية تشمل

$[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ويكون البلاتين ايضاً معقدات مع امينات اخري مثل CH_3NH_2 واثيلين ثنائي أمين .

طائفة النحاس

تشكل طائفة النحاس فلزات النحاس والفضة والذهب وهذه العناصر تصنف بمثابة الطائفة IB من الجدول الدوري تحتوي أغلفة تكافؤ هذه العناصر علي احد عشر الكترونات تتوزع حسب التركيب الالكتروني $(n-1)d^{10}ns^1$ ولقد ذكرنا من قبل مبررات اعتبار هذه العناصر ضمن العناصر الانتقالية .

فالنحاس بحالة التأكسد $2+$ يعد من العناصر الانتقالية بسبب تركيبه الالكتروني $3d^9$ غير المكتمل. والفضة في حالة التأكسد $2+$ تعد ايضاً ولنفس السبب من العناصر الانتقالية وكذلك الحال بالنسبة للذهب في حالة التأكسد $3+$ يعد من العناصر الانتقالية ان هذه العناصر وفق المبرر الذي ذكرناه قادرة علي ابداء حالات تأكسد متغيرة. يلخص الجدول التالي بعض خصائص هذه العناصر .

نستطيع ان نستخلص من الجدول التالي الملاحظات الآتية :

1- من ملاحظة جهود التأكسد وكذلك التركيب الالكتروني نجد ان حالة التأكسد $1+$ ممكنة بهذه العناصر الثلاثة، غير انها اكثر شيوعاً بالنسبة للفضة .

2- ويلاحظ ايضاً ان اكسدة فلز النحاس مباشرة الي ايون Cu^{2+} تفضل علي اكسدة النحاس الي Cu^+ كما ان اكسدة الذهب الي ايون Au^{2+} تفضل علي اكسدة الذهب الي ايون Au^+ لكن اكسدة الفضة الي ايون Ag^+ تفضل علي اكسدةها الي Ag^{2+} .

بعض خصائص عناصر طائفة النحاس

Cu	Au	Au	الخصائص
7.86	8.83	19.32	الكثافة (جم/سم ³)
1528	1490	1063	درجة الانصهار (°C)
2735	3100	2600	درجة الغليان (°C)
			نصف القطر الأيوني (Å)
0.76	0.74	1.37	M ²⁺
0.64	0.63	-	M ³⁺
1.165	1.157	1.50	نصف القطر التساهمي (Å)
7.724	7.574	9.22	طاقة التأين (ev) الاول
20.287	21.48	20.5	الثاني
	36.10		الثالث
			جهد التأكسد (ev) للتحويلات
-0.521	-0.799	-1.68	M → M ²⁺ + 2e
-0.337			Cu → Cu ²⁺ + 2e
		-1.50	Au → Au ³⁺ + 3e
-0.153			Cu ⁺ → Cu ²⁺ + e
	-1.98		Ag ⁺ → Ag ²⁺ + e

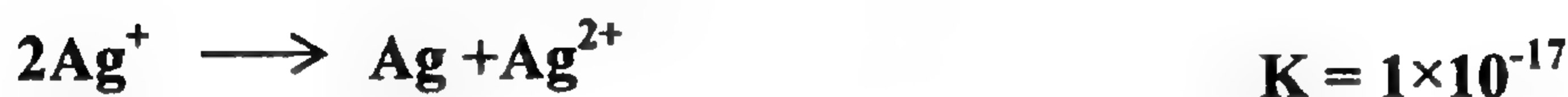
3- يمكن ان يعزى السلوك النبيل للفضة او للذهب بصورة خاصة الي جهود التأكسد السالبة الكبيرة .

4- الفضة بحالة التأكسد +2 تعد عاملاً قوياً نظراً لنزعتها الشديدة للتحويل الي حالة التأكسد +1 .

5- النحاس بحالة التأكسد +1 وكذلك الذهب غير مستقرين في المحلول المائي، ويعاني كل منهما تجزؤاً لا نسبياً يتضح ذلك من ثابت الاتزان الكبير لكل من التحويلين .



وإذا ما كتبنا معادلة التجزؤ اللانسبي لايون Ag^+ وفق المعادلة



تتأيد لنا ثبات حالة التأكسد +1 للفضة من خلال عدم نزعة أيون Ag^+ للتجزؤ اللانسبي ولاحظ ثابت الاتزان السالب الكبير مقارنة بثابتي الاتزان للتحويلين اللذين يسبقانه .

العناصر :-

النحاس فلز أحمر اللون قابل للطرق والسحب يهاجم من قبل الاوكسجين عند درجة الحرارة الحمراء متحولاً الى الاوكسيد CuO وعند درجة حرارة 1100 مئوية يتحول الى الاوكسيد CuO .

والفضة فلز ابيض رمادي قابل للطرق والسحب . لا يهاجم من قبل الاوكسجين . الذهب فلز اصفر اللون قابل للطرق والسحب لا يتأثر بالهواء .

ورغم الانتشار الواسع لهذه العناصر في الطبيعة الا ان وجودهما في قشرة الارض يشكل علي التوالي هو 7×10^{-3} , 1×10^{-5} , $5 \times 10^{-7} \%$ وهذه العناصر غالباً ما توجد حرة اضافة الي وجودها ممتزجة مع خامات فلزية أخرى .

ولا يتأثر النحاس ببخار الماء او بواسطة الأحماض غير المؤكسدة، لكنه يتفاعل مع الكبريت ومع الهالوجينات ومع حامض الكبريتيك المخفف بوجود الهواء ومع حامض الكبريتيك المركز الساخن ومع حامض النيتريك مخففاً ومركزاً .

والامونيا في المحلول المائي وبوجود الهواء تذيب النحاس مكونة محلولاً أزرق اللون يحتوي علي المركب $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ ان محلولاً مركز لمادة سيانيد البوتاسيوم يذيب النحاس مع تحرير الهيدروجين .

والفضة بالحالة السائلة تذيب الاوكسجين بمقدار يساوي عشرين مرة بقدر حجم الفضة عند درجة انصهارها ، وعند التصلب يطرد الاوكسجين المذاب . وتتفاعل الفضة مع الهالوجينات عند درجة الحرارة العالية ، كما تتفاعل مع الازون والكبريت. ونجد الفضة اقل عرضة للتأثر بالأحماض غير المؤكسدة من النحاس .

وتنوب الفضة في حامض الكبريتيك المركز الساخن، وتنوب في حامض النيتريك ذي التركيز المعتدل لا تتأثر الفضة بالامونيا او بالمحاليل القاعدية الاخرى. ولا تتفاعل مع محلول سيانيد البوتاسيوم بوجود الاوكسجين .

مركبات حالة التأكسد +3 :-

لم تعرف للنحاس مركبات بسيطة بحالة التأكسد +3 ويمكن ان تكتسب هذه الحالة التأكسدية للنحاس نوعاً من الثبات من خلال تكوين معقدات انيونية مثل $[\text{CuF}_6]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ حيث يحضر المركب الاول

بتسخين مزيج يتألف من فلوريد البوتاسيوم وفلوريد النحاس مع الفور بدرجة حرارة 250 مئوية .

ولقد أيدت القياسات المغناطيسية $[\text{CuF}_6]^{3-}$ ذو صفات بارامغناطيسية تتفق مع الكترولين منفردين في مدارات 3d وهذا يعني ان المدارات الهجينة المستعملة في مدارات sp^3d^2 اما المركب $[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ فهو ذو صفات ديامغناطيسية .

ومركبات الفضة بحالة التأكسد $3+$ نادرة جداً ،ونلك لان جهد تأكسد تحول الفضة الي ايون Ag^{3+} سالب كبير جداً.والمركبات المعروفة قليلة جداً وتحضر تحت ظروف خاصة ،ومن امثلتها $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2]$ تدل القياسات المغناطيسية ان مثل هذه المركبات ذات صفات ديامغناطيسية .

وتم الاستدلال كذلك علي المركبين KAgF_4 , CsAgF_4 وهما يحضران من تفاعل احد أملاح Ag^+ مع ملح لعنصر قلوي امرار تيار من غاز الفلور.هذان المركبان ديامغناطيسيان المدارات الهجينة فيهما هي مدارات dsp^2 .

والذهب في حالة التأكسد $3+$ يكون مركبات بسيطة ثنائية العنصر ،ونلك بالاتحاد المباشر مع الاوكسجين (Au_2O_3) ومع الكبريت (Au_2S_3) ومع الهالوجينات (AuX_3) ان ثبات الهاليدات يتناقص بازدياد العدد الذري للهالوجين ،والطريقة العامة لتحضير AuBr_3 , AuCl_3 هي الاتحاد المباشر .

ويحضر AuI_3 بمثابة راسب اخضر من تفاعل AuCl_3 محلول أيوريد البوتاسيوم . ويحضر AuF_3 من تفاعل مسحوق الذهب مع BrF_3

والناتج من هذا التفاعل المركب AuBrF_6 الذي يتجزأ إلى AuF_3 عند درجة حرارة 180 مئوية .

ويميل الذهب بحالة التأكسد +3 لتكوين معقدات أنيونية وقليل من المعقدات الكاتأيونية . وفي المعقدات الأنيونية يتبنى عدد التناسق +4 وتتخذ مركباته شكل المربع المستوي وهي يستعمل فيه الأوربتالات الهجينة dsp^2 .

ومن أمثلة هذه المركبات نذكر $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_4]$, $\text{K}[\text{AuI}_4]$, $\text{K}[\text{AuBr}_4]$. تتصف هذه المعقدات بثبات كبير فعلى سبيل المثال ، نلاحظ ثوابت التكوين العالية الآتية :



غير أن بعض معقداته مثل $[\text{AuF}_4]^-$, $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ قليلة الثبات وتتجزأ في المحلول المائي .

وتتمثل معقدات الذهب الكاتأيونية بمعقداته مع الأمونيا $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ وأثيلين ثنائي أمين $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ وثلاثي أرسين $[\text{Au}(\text{diars})_2]^{3+}$. وفي هذه المعقدات أيضاً يتبنى الذهب عدد التناسق 4 .

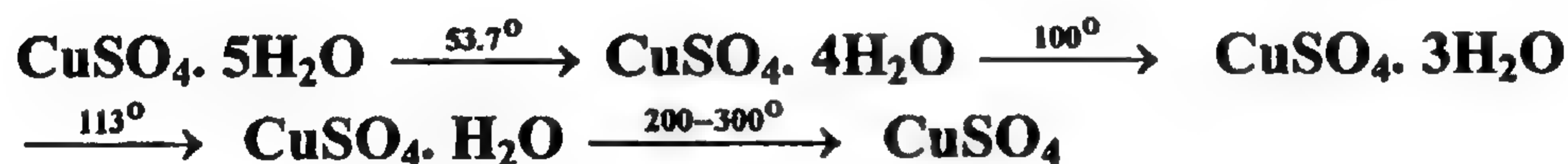
مركبات حالة التأكسد +2 :

ذكرنا سابقاً أن حالة التأكسد +2 مهمة جداً لعنصر النحاس . فهي حالة التأكسد التي يؤول إليها فلز النحاس عند أكسده . وذلك لأنها مستقرة جداً ، وتتمثل استقراريتها بعدم تأثرها بالماء ، وقابليتها على تكوين مركبات بسيطة وكذلك مركبات معقدة .

وهيدروكسيد النحاس Cu(OH)_2 أكثر قاعدية من أوكسيده CuO ،
وكلاهما يذوب في الاحماض ليعطي الأملاح المتفقة . وإضافة إلى ذلك ، يعد
هيدروكسيد النحاس ذا صفات امفوتيرية . فهو يذوب في المحاليل القاعدية
القوية مكوناً مركبات مثل $\text{Na}_2[\text{Cu(OH)}_4]$. وجميع هاليدات النحاس
مستقرة باستثناء فلوريد CuF_2 .

وتحضر هذه الهاليدات بواسطة الاتحاد المباشر عند درجات حرارة
عالية . كما تحضر أيضاً من تفاعل الحامض الهالوجيني المعين مع أحد
أملاح النحاس أو أكسيده أو هيدروكسيده . ويمكن تمييز هذه الهاليدات من
ألوانها ، ففلوريد النحاس أبيض اللون وكلوريد النحاس أصفر قهوائي
وبروميد النحاس أسود اللون ويعرف للنحاس عدد من أملاح الاحماض
الأوكسجينية مثل نترات النحاس وكبريتات النحاس .

وتتبلور نترات النحاس من المحلول المائي مع ست جزيئات من ماء
التبلور $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ وتفقد جزءاً من ماء تبلورها بعد درجة حرارة
26 مئوية لتعطي $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. أما كبريتات النحاس فتتبلور من
المحلول المائي مع خمس جزيئات البلور . تفقد بعض ماء تبلورها عند
درجات حرارية مختلفة كما يأتي :



يكون النحاس بحالة التأكسد $+2$ معقدات كاتأيونية مع الأمونيا
والأمينات والبيريدين . والمثال المشهور هو المعقد $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$ ذو اللون
الأزرق الغامق ، الذي يتكون من تفاعل أحد أملاح النحاس مع الأمونيا في
المحلول المائي .

كما يكون معقدات سداسية التناسق مع الأمونيا والأمينات مثل :



كما يكون النحاس أيضاً معقدات متعادلة وأخرى أنيونية مع عدد من الليجاندات مثل الثايسيانات والكلايسينات والأوكزالات والثارثارات وأيونى الكلوريد والبروميدي . تتخذ معقداته الهاليدية الصيغ الوضعية $\text{CsCuCl}_3, \text{CsCuBr}_3, \text{K}_2\text{CuCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}, \text{KCuCl}_3$.

ويتألف المركب الأخير من سلاسل أنيونية غير متناهية تمثل بالصيغة $(\text{CuCl}_3)_n^-$. وفي كل وحدة من هذه الوحدات يتخذ النحاس شكل المربع المستوي . أما المركب $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ فيتألف من الوحدات $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

يعرف للفضة بحالة التأكسد $2+$ المركبان AgF_2, AgO ، والمركب الأخير عامل مؤكسد قوي جداً ويعد من المواد المفلورة القوية جداً . كما يعرف للفضة عدد من المعقدات الكاتأيونية . مثال ذلك المعقد $[\text{Ag(dipy)}_3]\text{X}_2, [\text{Ag(dipy)}_2]\text{S}_2\text{O}_8, [\text{Ag(Py)}_4]\text{S}_2\text{O}_8$ حيث X تمثل أحد أيونات $\text{SO}_4^{2-}, \text{HSO}_4^-, \text{ClO}_3^-, \text{NO}_3^-$.

مركبات حالة التأكسد $1+$:

النحاس بحالة التأكسد $1+$ يكون مركبات غير مستقرة في المحلول المائي ويعاني فيها تجزؤاً لانسبياً وفق المعادلة :



غير أن حالة التأكسد هذه تكتسب ثبات عن طريق تكوين المعقدات في محاليل لامائية والمركبات غير القابلة للذوبان في الماء ، التي أمكن تحضيرها تشمل أوكسيد Cu_2O و هاليداته مع الكلور والبروم واليود . وسيانيد وكبريتيد . يحضر الأوكسيد Cu_2O بإختزال أحد أملاح النحاس لحالة التأكسد $2+$ بواسطة عامل مختزل معتدل مثل الهيدرازين في محلول قاعدي قوي .

ويحضر كلوريد النحاسوز CuCl في محلول حامض الهيدروكلوريك وذلك من تفاعل كلوريد النحاسيك ومسحوق النحاس بمثابة عامل مختزل . وبنفس الطريقة يحضر بروميد النحاسوز



ويمكن إختزال أيون النحاس Cu^{2+} بواسطة ثاني أوكسيد الكبريت بوجود أيون SCN^- ، وتلك هي طريقة تحضير المركب CuSCN . يحضر أيوريد النحاسوز من إختزال أيون Cu^{2+} بواسطة أيون الأيوريد نفسه . ويحضر سيانيد النحاسوز من إختزال أيون Cu^{2+} بواسطة أيون السيانيد نفسه .



ويكون أوكسيد أيون النحاسوز Cu^+ عدداً من المعقدات مع أيونات الهاليد ومع أيون السيانيد وأيون الثايوسيانات . كما يكون معقداته مع الأمونيا والثايويوريا وثلاثي فوسفين . إن عدد التناسق المألوف لهذا الأيون هو 4 . وإلى حد ما يتخذ عددي التناسق 2 و 3 .

إن المركبات ذات التناسق الرباعي ذات أشكال رباعية السطوح ومن أمثلتها المركبان $[Cu(CH_3CsNH_2)_2]Cl$, $K_3[Cu(CN)_4]$. والمركب البلوري ذو الصيغة الوضعية K_2CuCl_3 يتألف من سلاسل أنيونية $(CuCl_3)_n^{2n-}$ تتألف من وحدات رباعية السطوح . وفي كل وحدة تترسب ذرات الكلور في أركان رباعي السطوح وكل شكل رباعي السطوح يشترك بذرتي كلورو مع الأشكال المجاورة .

والفضة بحالة التأكسد $+1$ مركبات كثيرة جداً بسيطة ومعقدة . وكثير من مركباتها البسيطة قليل أو غير قابل للذوبان في الماء . ومن أملاحها الذائبة نترات الفضة وفلوريدها وكلوراتها وبركلوراتها . ومن الأملاح القليلة الذوبان في الماء كبريتات الفضة نتريتها وخلاتها . ويترسب أوكسيد الفضة Ag_2O عند إضافة قاعدة قوية إلى أملاح الفضة :



وهذا الأوكسيد ذو خصائص قاعدية ، وهو سريع الذوبان في الأحماض . هاليدات الفضة باستثناء فلوريد الفضة ، غير قابلة للذوبان في الماء . يحضر فلوريد الفضة من تفاعل حامض الهيدروفلوريك مع أوكسيد الفضة . أما بقية هاليدات الفضة فتحضر بواسطة تبادل الجنور .

وهي سريعة التأثير بالضوء حيث تتجزأ وتعاني إختزالاً إلى عنصر الفضة . وتعد نترات الفضة من أهم أملاح الفضة ، وهي تحضر من تفاعل الفضة مع حامض النيتريك ويجري بعد ذلك بلوراتها من المحلول المائي . يعد محلولها المائي متعادل من حيث التأثير :



وذلك بسبب تكون الأوكسيد Ag_2O ذي الخصائص القاعدية القوية ،
وحامض النيتريك .

ويكون أيون Ag^+ معقدات مع الأمونيا والبيريدين
والثايويوريا والهالوجينات ، وأيون الهيدروكسيد . ومن أمثلة هذه
المعقدات $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$, AgCl_2^- , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

إن هذه المعقدات ذات شكل خطي تكون الفضة مع الثايواسيت أميد
معقداً صيغته $[\text{Ag}(\text{SCNH}_2\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ وهو معقد رباعي السطوح .
والفضة أيضاً رباعية التناسق في المعقدات البلورية ذات الصيغ الوضعية
 $(\text{NH}_4)_2\text{AgI}_3$, K_2AgI_3 , Cs_2AgCl_3 .

وتتألف هذه المعقدات من الوحدات AgX_4 الرباعية السطوح .
تشارك كل وحدة من هذه الوحدات بذرتي هالوجين مع الوحدات المجاورة ،
وتنتج من ذلك سلاسل أنيونية صيغتها $[\text{AgX}_3]_n^{2n-}$.

ويعرف للذهب بحالة التأكسد +1 المركبات البسيطة AuCN , Au_2S ,
 AuI , AuBr , AuCl . ويعرف له أيضاً عدد من المعقدات مثل
 $\text{Ns}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$.

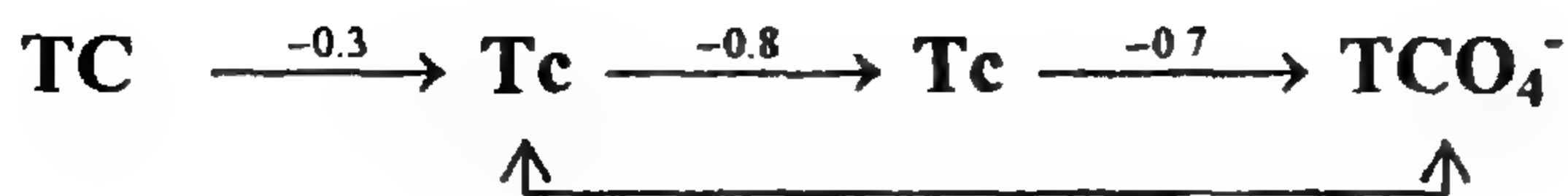
ويحضر المركبان AuBr , AuCl من تسخين مركبات
الذهب لحالة التأكسد +3 . يتجزأ أيوريد الذهب AuI_3 عند درجة
حرارة الغرفة ليعطي الأيوريد AuI جميع هذه الهاليدات ذات قابلية
نوبان منخفضة في الماء .

"الأسئلة"

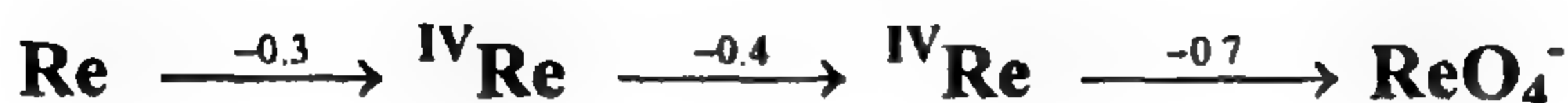
- 1- ماذا يعني مصطلح " التجزؤ النسبي " ؟ أعط أمثلة .
- 2- ما هي أهم حالات التأكسد لعنصري التيتانيوم والفناديوم . قارن بين لستقرارية حالات التأكسد المتشابهة .
- 3- قارن بين ثبات حالات التأكسد المختلفة لعنصر الكروم .
- 4- ماهو سلوك أيون ثنائي كرومات في كل من المحلولين الحامضي والقاعدي ؟
- 5- ماهو سلوك أيون البرمنجنات في كل من المحلولين الحامضي والقاعدي ؟
- 6- ماهو سلوك أيون المنجنات في كل من المحلولين الحامضي والقاعدي ؟
- 7- قارن بين سلوك الأكاسيد البسيطة لعناصر السلسلة الإنتقالية الأولى .
- 8- قارن بين سلوك الأكاسيد في أعلى حالات تأكسد عناصر السلسلة الإنتقالية الأولى .
- 9- ما هي مبررات اعتبار فلز النحاس من الفلزات الإنتقالية ؟
- 10- ما هي السمات التركيبية للأكاسيد Mn_2O_7 , Mn_3O_4 , MnO_2 , CrO_3 , CrO_2 , TiO_2 ؟
- 11- ما هي الأيسومرات الممكنة للمعقد $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]^+$ أعط اسم كل منها .
- 12- لديك جهود التأكسد الآتية في الوسط الحامضي



-1.5



-0.7



(أ) ما هي حالة التأكسد التي يعاني بها أحد هذه العناصر تجزؤ لا نسبياً ؟

(ب) أي الأكاسيد MO_4^- هو العامل المؤكسد الأقوى ؟

(ج) هل يستطيع الزنك أن يزيح من أحد أملاح Mn^{II} ؟

13- لديك المعلومات الآتية :

1- $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \text{ K} = 1 \times 10^{21} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$

2- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{ K} = 1.7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$

ما هي الليجانندات التي يسهل إزاحتها بواسطة الليجاند الأخرى ؟
 NH_3 تزاح بواسطة CN^- وذلك لأن ثابت تكوين المركب 1 أكبر بكثير من ثابت تكوين المركب 2 . إن المركب 1 أكثر استقراراً من المركب 2 .

14- يسهل الحصول على Mn^{2+} من إختزال حالات التأكسد الأعلى في محيط حامضي ، ولكن يصعب أكسدة Mn^{2+} علل ذلك . " بسبب غلاف d نصف الممتلئ في Mn^{2+} .

الباب الخامس

الانتقالات الإلكترونية والخصائص المغناطيسية

للعناصر الانتقالية

الباب الخامس

الانتقالات الالكترونية والخصائص المغناطيسية

للعناصر الانتقالية

مقدمة :

وجد أن حزم الامتصاص في أطيف معقدات العناصر الانتقالية في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية لا يعزى جميعها إلى انتقالات $d-d$ ، إذ أن حزم نقل الشحنة **Charge transfer** يمكن أن تظهر أيضا في هذه المنطقة وخاصة عند النهاية ذات الطاقة العالية ونظرا لكون الامتصاص في حزم نقل الشحنة أكثر شدة من امتصاص $d-d$.

ويحدث في بعض الأحيان أن حزم نقل الشحنة تحجب **mask** حزم انتقالات $d-d$ وبالنسبة لأيون حر معين تعد الانتقالات التي تتضمن تبديلا في التعددية **multiplicity** وكذلك الانتقالات بين حالات تتصف بنفس القيم للعديد الكمي n, l وتعد هذه الانتقالات محظورة **forbidden** .

وبالنسبة لمعقد معين يمتلك مركز تناظر **center of symmetry** تعد انتقالات $d-d$ محظورة حسب قاعدة الانتقاء السابق ذكرها . وتوصف مثل هذه الانتقالات بأنها محظورة وفقا للتعددية ومحظورة وفقا لقاعدة لابورت **Laporte** . وهذه الانتقالات ، لهذه الأسباب ، نادرة جدا وإن الامتصاص الناتج عنها ضعيف للغاية .

أما بالنسبة لمعقد معين يفتقر إلى مركز تناظر فإن قاعدة لابورت في هذه الحالة يبطل تأثيرها. وعلى هذا الأساس تلاحظ معقدات رباعية السطوح مثل $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ذات ألوان اشد كثافة بكثير من معقدات ثمانية السطوح مثل $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

ويمكن في حالة أيون d^7 مثل $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ذي التركيب الإلكتروني $(e_g)^2 (t_{2g})^5$ أن يرقى promote إلكترون من احد مدارات t_{2g} إلى احد مدارى e_g دون الإخلال بقاعدة الانتفاء الخاصة بالبرم غير أن مثل هذه الترقية غير ممكنة في أيون d^5 ذي البرم العالي مثل $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

وهكذا فعلى الرغم من أن محلولاً يحتوى على الأيون $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ يبدو ذا لون شاحب إلا أن محلولاً يحتوى على الأيون $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ فهو عديم اللون تقريباً.

وتبين أن الامتصاص الضعيف للأيون $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ يعزى إلى حصول انجراف قليل في مركز التناظر نتيجة الاهتزازات التي تحصل ضمن الأيون مما يقلل من تأثير قاعدة لابورت.

الأطياف الإلكترونية :-

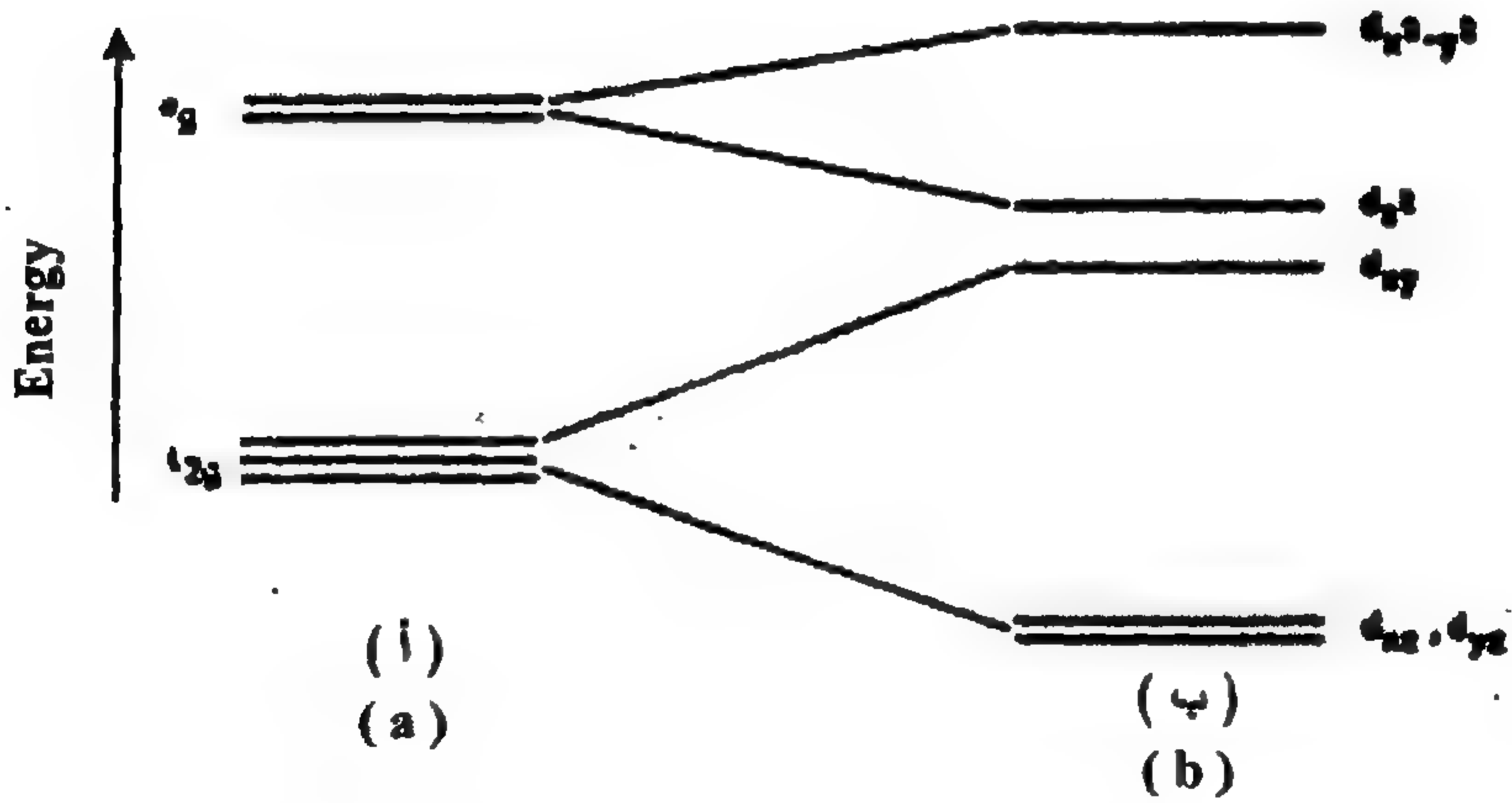
انتقالات d-d :-

لو تصورنا احد ايونات d^1 موضوعاً في بيئة ثمانية السطوح فإن تركيب حالة السكون هو $(t_{2g})^1$ وان دالة الموجة الإلكترونية توصف بالرمز ${}^2T_{2g}$. وهذا الوصف يماثل رمز حالة السكون 2D للأيون الحر.

أما التركيب الإلكتروني لحالة الإثارة الضمنية (ضمن مدارات d) فهو eg^1 ويوصف بواسطة الرمز 2E_g . وفي هذه الحالة نجد انتقالا الكترونيًا أو امتصاصًا واحدًا يتفق مع الانتقال الإلكتروني .

$${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g} \leftarrow eg^1 \leftarrow t_{2g}^1$$

وإذا ما وضع أيون d^1 في بيئة رباعية **tetragonal environment** حيث تقع الطاقات النسبية للمدارات d كما في الشكل التالي فإن التركيب الإلكتروني لحالة السكون سيصبح eg^1 (أو مدارا dxz , dyz). نتوقع لهذا الأيون في هذه البيئة ثلاث حالات إثارة.



انقسام طاقة مدارات d (أ) في بيئة ثمانية سطوح

(ب) في بيئة رباعية سطوح

ونجد أن التراكيب الإلكترونية لحالات الإثارة الثلاث $(b_{2g})^1$ أو $(d_{xy})^1$ و $(a_{1g})^1$ و $(dz^2)^1$ و $(b_{1g})^1$ أو $(dx_2-y_2)^1$ ومن هذه التراكيب الإلكترونية نخمن ثلاثة انتقالات الكترونية مختلفة وهي:

$${}^2B_{2g} \leftarrow {}^2E_{2g}$$

$${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2E_{2g}$$

$${}^2B_{1g} \leftarrow {}^2E_{2g}$$

أن طاقات هذه الانتقالات تتفق مع فروق الطاقة بين المستويات المبينة في الشكل السابق ومما تقدم نستخلص بأننا نستمكن من استعمال مخططات المجال البلوري لتخمين أطيف ايونات d^1 وكذلك ايونات d^9 .

نفرض أننا نضع احد ايونات d^2 في بيئة ثمانية السطوح. نحصل على الرموز الآتية من التراكيب الالكترونية لحالة السكون وحالتي الإثارة

$${}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g} \quad \text{حالة السكون } (t_{2g})^2 \text{ تعطى للرموز}$$

$${}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g} \quad \text{حالة الإثارة } (t_{2g})^1(e_g)^1 \text{ تعطى للرموز}$$

$${}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3A_{2g} \quad \text{حالة الإثارة } (e_g)^2 \text{ تعطى للرموز}$$

كما أن كل طاقم من هذه الرموز سيكون متساوي الانحلال في حالة عدم وجود تنافر بين الالكترونات . وحقيقة وجود التنافر الالكتروني تعنى أن الترتيبات الالكترونية الخمسة عشر لنظام d^2 أو $(t_{2g})^2$ تؤدي إلى أربعة مستويات طاقة يحتمل أن تعطى عشرة انتقالات الكترونية .

وفي هذه الحالة والحالات الأكثر تعقيدا من نظام d^2 يتضح أن مخططات المجال البلوري لوحدها لا تكفى لتخمين أنظمة متعددة الالكترونات. وتتضمن الأجزاء الآتية شرح المخططات التي توضح الطاقات النسبية لمختلف الرموز الناتجة من انفصام الحالات في المجال البلوري.

المجالات البلورية الضعيفة والقوية :-

عندما يكون المجال البلورى ضعيفا ، يمكن اعتبار تأثيره بمثابة تشويش يحدث على مستويات طاقة الايون الحر. ويمكن فى هذه الحالة حساب طاقة المستويات الايون الحر ومن ثم ينظر إلى كيفية تأثر هذه المستويات بالمجال البلورى.

تعرف هذه الطريقة بطريقة المجال الضعيف. تتضمن هذه الطريقة من حيث التأثير اعتبار التناثر الالكترونى المتبادل أولا ثم ينظر إلى تأثير المجال البلورى على هذه المستويات.

وعندما يكون المجال البلورى قويا، فقد يؤدي إلى حصول ازواج الكتروني. وتحت الظروف بعد المجال البلورى أهم من التناثر الالكترونى المتبادل لان المجال البلورى تحت هذه الظروف يتغلب على القوى التى تحاول الإبقاء على أعلى حالة برم.

طريقة المجال الضعيف :-

نجد فى هذه الطريقة أن تأثير المجال البلورى يعد اقل من تأثير التناثر الالكترونى المتبادل. وتقترن الالكترونات معا لتعطى الرموز الطيفية المختلفة للأيون الحر.

وإذا ما وضع الايون الحر الآن فى مجال بلورى قد يرفع انحلال degeneracy الرموز الطيفية جزئيا أو كليا لتعطى رموزا أخرى توصف أو تمثل بدلالة رموز نظرية المجموعة group theory وهذه التمثيلات معطاة للحالات G, F, D, P, S فى مجال مكعبى فى الجدول التالى:

الرموز الناتجة في المجال البلوري	الحالة
A_{1g}	S(1)
T_{1g}	P(3)
$T_{2g} + E_g$	D(5)
$A_{2g} + T_{2g} + T_{1g}$	F(7)
$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	G(9)

وليس لانقسام الحالات علاقة بتعديتها . فعلى سبيل المثال، ينقسم الرمز D في المجال الثماني السطوح إلى $E_g + T_{2g}$ وبصورة عامة يعبر عن الانحلال المداري لكل رمز طيفي بالعلاقة $2L + 1$ وبذلك فان مجموع الانحلالات المدارية لرموز مجموعة النقطة المشتقة من رمز طيفي معين يجب أن يساوي $2L + 1$.

ويلاحظ عدد الانحلال مكتوبا داخل أقواس في الجدول السابق أن كيفية رفع إحلال رمز معين في مجال معين هو شئ معروف لدينا، غير أننا لا نعرف التسلسل النسبي لمستويات الطاقة الناتجة . وهذه المعلومات يحصل عليها لأغلب الحالات من طريقة المجال القوى.

طريقة المجال القوى :

يستعمل في هذه الطريقة المخطط المناسب لانقسام المجال البلوري وتحدد التراكيب الالكترونية الممكنة . فعلى سبيل المثال ، إن إلكترونين في بيئة ثمانية السطوح يعطيان التراكيب الالكترونية $(t_{2g})^2$ ، $(t_{2g})(e_g)^1$ ، $(e_g)^2$

ثم يحصل على الرموز التى تنشأ عن هذه التراكيب الالكترونية وتحدد تعددية كل رمز .

والرموز التى تشتق بهذه الطريقة وليس طاقات الرموز تتفق بواقع واحد إلى واحد من الرموز المشتقة باستعمال طريقة المجال الضعيف . ومادامت الطريقتان تعطيان نفس الرموز فمن المناسب أن يرسم مخطط العلاقات **correlation diagram** يمثل جانبه الأيسر الرموز الحاصلة باستعمال المجال الضعيف ويمثله جانبه الأيمن الرموز الحاصلة باستعمال المجال القوى ثم ترسم الخطوط الواصلة بين الرموز المشتقة على كل جانب من الشكل .

وبهذه الكيفية من الممكن أن نقرر التراكيب الالكترونية التى ينسب إليها من كل رمز فى المجال الضعيف . وكما سنرى ، أن الرمز فى المجال الضعيف يمكن أن يشمل جمعا خطيا لعدد من التراكيب الالكترونية . أما الرمز فى المجال القوى فيشمل تركيبا الكترونيا واحدا فقط .

والظاهرة الأخيرة تفسر اختلاف الطاقات فى حدود المجالين الضعيف القوى. كما أن منتصف مخطط العلاقة يمثل المنطقة التى تسمى منطقة المجال المتوسط. وطاقات الرموز المتفقة فى هذه المنطقة ستكون نفسها سواء كان حسابها على أساسها المجال الضعيف أم على أساس المجال القوى.

مخططات العلاقة : Correlation Diagrams :-

نظام d^1 :-

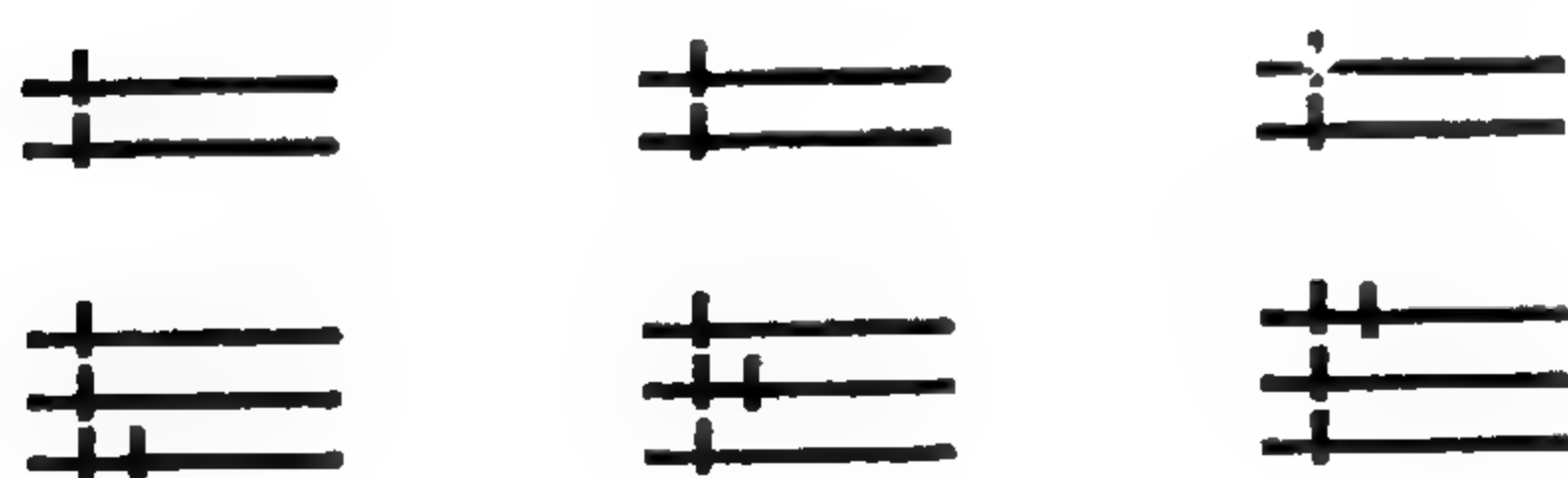
أن إلكترونات واحد فى مجال ثمانى السطوح يمكن أن يشغل أما احد مدارات t_{2g} أو احد مدارى e_g . المدار ذو الطاقة الأقل يعود لمجموعة

مدارات t_{2g} والتركيب الإلكتروني لحالة السكون هو $(t_{2g})^1$ ورمز هذا التركيب الإلكتروني هو ${}^2T_{2g}$.

يقع مدارا e_g عند طاقة مقدارها $10Dq$ أعلى من طاقة مدارات t_{2g} وعند وجود إلكترون في مدار e_g يعطى الرمز 2E_g الذي تفصله عن ${}^2T_{2g}$ طاقة مقدارها $10Dq$ لاحظ أن مجموع الانحلال المداري للرمزين 2E_g و ${}^2T_{2g}$ هو $3+2$ أو 5 وهذا بدوره يساوي الانحلال المداري للرمز 2D .

وتتفصم في المجال القوي الحالة 2D إلى الرمين 2E_g ${}^2T_{2g}$ الرمز ذو الطاقة الأقل هو ${}^2T_{2g}$ عند $-4Dq$ والرمز 2E_g عند $+6Dq$ بالنسبة لطاقة الايون ذي الحالة 2D في مجال بلوري كروي ونتوقع لهذا التركيب الإلكتروني انتقالا إلكترونيا واحد وهو ${}^2T_{2g}$ طاقته تساوي $10Dq$.

ويعطى التركيب الإلكتروني d^6 نفس الرموز لنظام d^1 ولكن بتعددية مختلفة. فالتركيب الإلكتروني لحالة السكون هو $(eg)^2 (t_{2g})^4$ وهو ثلاثي الانحلال المداري لأنه يمكن أن يكتب بثلاث طرق مختلفة.



وعليه فرمز التركيب هو ${}^5T_{2g}$ اما التركيب الإلكتروني لإحدى حالات الإثارة فهو $(eg)^3 (t_{2g})^3$ وهو تركيب ثنائي الانحلال المداري لأنه يمكن أن يكتب بطريقتين مختلفتين.





ورمز هذا التركيب هو 5E_g كما أن كلا الرمز ${}^5T_{2g}$ 5E_g ينتج من انفصام الحالة 5D في المجال البلورى. وبالإضافة إلى ذلك، ينتج عن النظام 6D رموز أخرى غير الرمز 5E_g السابقين .

وذلك بسبب التراكيب الالكترونية المختلفة الممكنة وحالات الإثارة المختلفة لكن الرمز ${}^5T_{2g}$ 5E_g يمثلان أعلى تعددية الأمر الذى يمكن معه استخدام مخطط العلاقة لنظام d^1 لغرض تخمين الانتقال الالكترونى وطاقته.

فاصل الطاقة بين رموز الايون الحر وسلسلة انتشار الشحنة :

أن الرموز التى تنتج من الترتيبات الالكترونية المختلفة التى تتخذها الالكترونات فى أنظمة d^n المختلفة تختلف فى درجات التنافر المتبادل بين الكترونها.

ولذلك فان هذه الرموز طاقات مختلفة. قد توصف طاقات هذه الرموز بواسطة وسائط $parameters$ تسمى وسائط راکاح $Racah$ وهى C, B, A . وهذه الوسائط تعد دوالاً لنوع الليجاند والايون المركزى والبنية الفراغية.

ويهتم الكيميائيون عادة بالوسيط أو المعامل B لأنه يحدد فاصل الطاقة بين الرموز ذات التعددية القصوى التى يتخذها التركيب الالكترونى للايون الحر . فعلى سبيل المثال ، يتخذ التركيب الالكترونى d^2 رمز حالة السكون $3f$ وان احد رموز حالة الإثارة بنفس التعددية هو 3p .

ولقد وجد من حسابات الميكانيك الكمي أن طاقة حالة السكون 3F هي $A-8B$ وطاقة حالة الإثارة 3P هي $A+7B$ وبذلك فإن فاصل الطاقة بين هاتين الحالتين هو فرق الطاقة بينهما ويساوى هنا $15B$. وكذلك بالنسبة لنظام d^3 فقد وجد أن لرمز حالة السكون 4F طاقة مقدارها $3A-15B$ ولرمز حالة الإثارة 4P طاقة مقدارها $3A$ ، وبذلك فإن فاصل الطاقة بينهما يساوى $15B$ أيضا .

وفي حسابات طاقات الرموز المختلفة التي تنشأ عن انفصام حالة السكون وحالة الإثارة في المجال البلوري تتخذ طاقة الحالة 3F أو 4F مساوية إلى الصفر، وبذلك نعتبر طاقة الرمز 3P أو 4P مساوية إلى $15B$ وهذه الطاقة تعتبر زيادة عن طاقة الحالة 3F أو 4F المتخذة صفرا.

ولقد لوحظ أن قيمة B تزداد بازدياد حالة التأكسد وكذلك بازدياد عدد الإلكترونات في غلاف d . ويبدو من هذه الملاحظة أن العامل الرئيسي هو حجم الايون. فكلما كان الايون كبيرا تصبح الإزاحة القطرية **radial displacement** لغلاف d اكبر وذا يقل التناثر الالكتروني المتبادل.

وبعبارة أخرى، يقل التناثر الالكتروني المتبادل بابتعاد كل الإلكترون عن الإلكترون المجاور ونعلم أن حجم الايون يقل بازدياد عدد الكترونات d .

ونعلم أن حجوم الايونات الحرة لعناصر السلسلة الانتقالية الثانية تعد اكبر من الايونات المقابلة من السلسلة الانتقالية الأولى . وبذلك يتوقع أن تكون قيم B لعناصر السلسلة الانتقالية الثانية اصغر مما عليه في السلسلة الانتقالية الاولى.

وبما أن حجم الايون يرتبط بالشحنة المؤثرة للنواة التى تعانيها
الكترونات d يلي من ذلك أن B هي ليست مقياسا للحجم وحسب وإنما تعد
أيضا مقياسا للشحنة المؤثرة للنواة .

وإذا ما قورنت قيم B لمعقدات العناصر مع قيم B نتيجة لتكوين
المعقدات أى نتيجة لتكوين روابط $M-L$.

أن هذه الملاحظة تعنى الإزاحة القطرية لالكترونات d تزداد أى
تنتشر الكثافة الالكترونية حول مدارات الليجاند إضافة إلى انتشارها فى
مدارات الفلز نفسه وهذه الملاحظة تعنى أيضا بان الشحنة النووية المؤثرة
التى تعانيها هذه الالكترونات تتخفض.

ولتفسير هذه الملاحظة نقول : إذا ما قامت الأزواج
الالكترونية الخاصة بالليجاندات باختراق غلاف d الخاص بالفلز فإنها
بهذا العمل تحاول أن تحجب أو تحمى الكترونات d عن النواة وبذا
يقل تأثير الشحنة النووية على الكترونات d مما يتيح الفرصة لتوسيع فسحة
انتشار هذه الالكترونات .

ونتيجة لهذا التفسير نتوقع نقصانا فى قيم B أى المعقدات إذا ما
قورنت بقيم B للايونات الحرة ويكون هذا النقصان فى قيم B واضحا كلما
ازدادت الصفة التساهمية فى الرابطة $M-L$.

وهناك تفسير آخر نقدمه على ضوء نظرية المدار الجزيئي للترابط
التساهمي فى المعقدات الثمانية السطوح . أن الالكترونات فى مدارى eg
تصبح الكترونات نقيضة للترابط (σ) وبذلك ستقضى بعض وقتها على
اليجاندات وان الالكترونات فى مدارات π قد تصبح مدارات t_{2g} أو نقيضة
للترباط وبذلك ستقضى أيضا بعض وقتها على اليجاندات وبعبارة أخرى أن

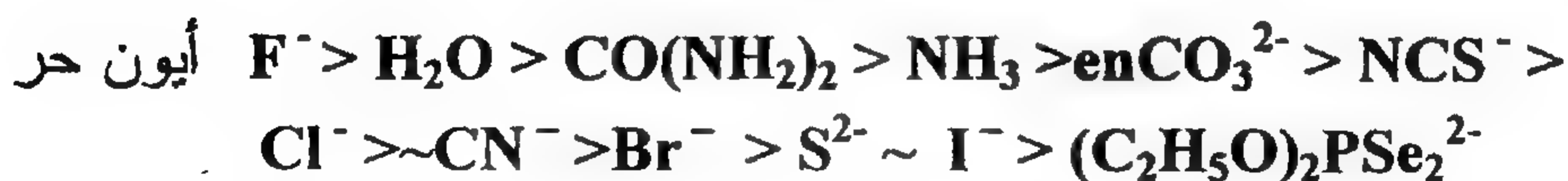
بعض الكثافة الإلكترونية من نوع σ , π من الفلز ستتنتشر على الليجاندات وهذا الانتشار بدوره سيزيد من الإزاحة القطرية لالكترونات d وبذلك تنقص قيم B. ويمكن التعبير عن مقدار النقصان في قيمة B بدلالة العلاقة :

$$B / B' = \beta$$

حيث B' هي قيمة B في المعقد و β تسمى نسبة انتشار الشحنة فكلما كان النقصان في قيمة B كبيراً تكون الصفة التساهمية في الرابط M-L اكبر وتكون الشحنة النووية المؤثرة على الالكترونات d اصغر.

ويمكن والحالة هذه ترتيب الليجاندات المختلفة حسب تسلسل قابليتها لاختزال التنافر الإلكتروني المتبادل بين الكترونات الفلز ، اى حسب قابليتها لاختزال قيمة β الليجاندات الأيونية مثل ايون الفلوريد، تكون معقدات تصل قيمة β فيها إلى 1.0 .

في حين أن الليجاندات التساهمية ، مثل الليجاندات الواهبة عن طريق ذرة الكبريت، تكون معقدات تصل قيمة β فيها إلى ما يقارب 0.29 وسلسلة الليجاندات الناتجة عن هذا الترتيب تسمى Nephelauxetic وفي الليجاندات المختلفة تتناقص قيم β حسب التسلسل التالي :



وتكتب هذه السلسلة بدلالة الذرة الواهبة بصورة تقريبية كما يأتي :



ويمثل الجانب الأيمن من هذه السلسلة الليجاندات ذات القابلية الاستقطابية العالية فبالنسبة لليجاندات معينة يزداد نقصان قيمة B وبالتالي قيمة β بزيادة قاطبيه ايون الفلز أو بزيادة الصف التساهمية للرابطة $M-L$.

ويمكن الحصول على قيم β من وسيطى انتشار الشحنة h_x المميز لليجاندو k_m المميز للفلز وذلك باستعمال العلاقة الآتية :

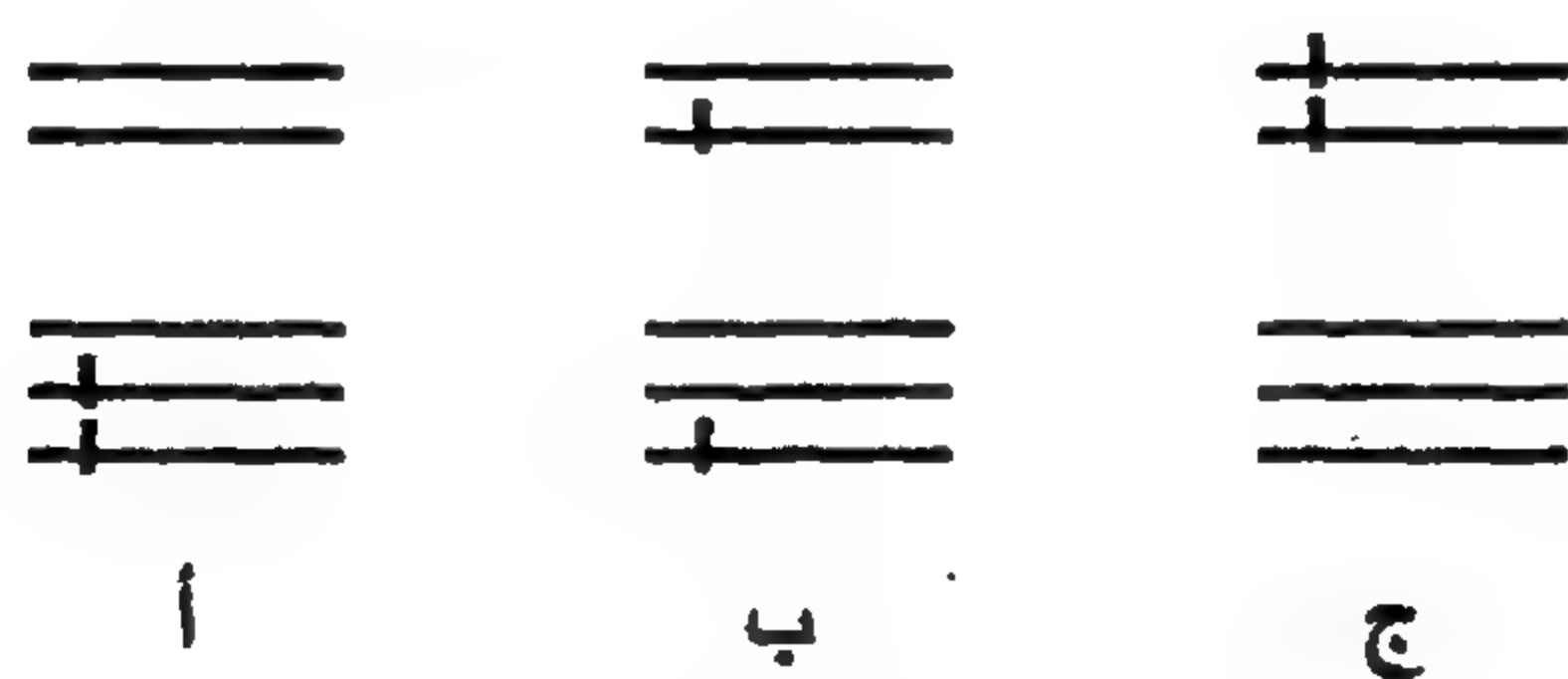
$$1 - \beta = h_x k_m$$

ويمكن الاستفادة من العلاقة الآتية لحساب قيمة B فى حالة الحصول على ثلاث حزم امتصاص للمعقد الفلزي

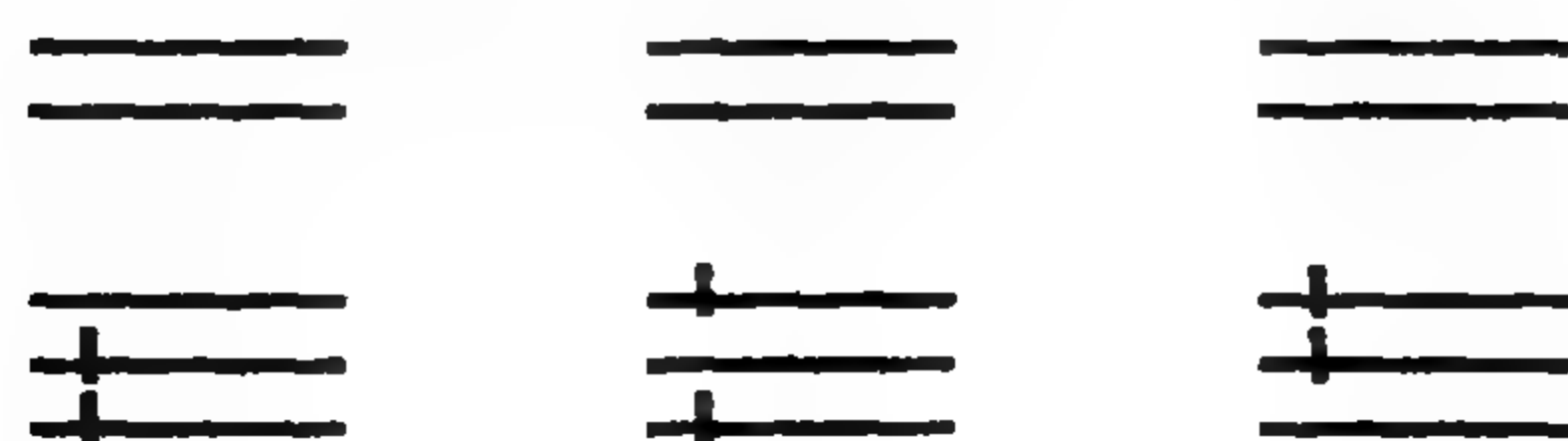
$$15B^1 = \nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1$$

مخطط العلاقة لنظام d^2 :-

وفيما يلي نشق مخططا بسيطا لرموز ايون d^2 ذات التعددية الكبرى ($S = 1$) نكتب جميع التراكيب الالكترونية لإلكترونين منفردين فى مجال ثمانى السطوح وهذه التراكيب هى للحالتين ($M_s = 1, S = 1$)



ويتضح أن حالة السكون تمثل بالتركيب (أ) : وهذا التركيب ثلاثى الانحلال المدارى حيث يمكن أن يكتب بثلاث طرق :



وهو لهذا أما أن يمثل بالرمز ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}$

فنجد التركيب (ب) : سداسى الانحلال المدارى ، اى ، هو ثلاثى الانحلال المدارى بالنسبة لمجموعة مدارات T_{2g} وثنائى الانحلال المدارى بالنسبة لمدارى e_g وبهذا يكون الانحلال (2×3) سداسيا ويمكن كتابته بالطرق الست الآتية :



وهو بهذا مثل الرمزين ${}^3T_{2g}$ ${}^3T_{1g}$

والتركيب (جـ) : هو عديم الانحلال المدارى نه يكتب بطريقة واحدة فقط وهو لذلك يمثل بالرمز ${}^3A_{2g}$. ومن ملاحظة الرموز الحاصلة نجد أنها مشتقة من الحالتين 3P 3F .



وعند رسم مخطط العلاقة لنظام d^2 يمثل مستوى الرمز $T_{1g} (F)$ بطاقة أدنى من طاقة مستوى الرمز $T_{2g} (F)$ وذلك لان الرمز $T_{1g} (F)$ يشتق من التركيب الالكترونى $(e_g)^0 (t_{2g})^2$ وهو يمثل حالة السكون .

أما الرمز $T_{2g} (F)$ فهو يشتق من تركيب الكترونى لإحدى حالات الإثارة وهى التركيب الالكترونى (t_{2g}) ونجد الانتقالات الالكترونية الممكنة هى :

(أ) فى حدود المجال البلورى الضعيف :

$$\gamma_1 = {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g} (F)$$

$$\gamma_2 = {}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g} (F)$$

$$\gamma_3 = {}^3T_{1g} (P) \leftarrow {}^3T_{1g} (F)$$

(ب) فى حدود المجال البلورى القوى :

$$\gamma_1 = {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g} (F)$$

$$\gamma_2 = {}^3T_{1g} (P) \leftarrow {}^3T_{1g} (F)$$

$$\gamma_3 = {}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g} (F)$$

كيفية حساب طاقات الرموز :

تتخذ طاقة المستوى 3F مساوية إلى الصفر . وتحسب طاقات الرموز الأخرى نسبة إلى طاقة هذا المستوى (3F) .

أولا: طاقة ${}^3A_{2g}$: أن هذا الرمز مشتق من التركيب الالكترونى $(t_{2g})^0 (e_g)^2$. ولهذا فان الطاقة هى : $2 \times 6Dq = 12Dq = 2 \times E(e_g)$

ثانيا: طاقة ${}^3T_{2g}$: أن هذا الرمز مشتق من التركيب الالكترونى $(t_{2g})^1 (e_g)^1$.

ولهذا فان الطاقة هى $4D + 6Dq = 2Dq = E(t_{2g}) + E(e_g)$

ثالثا: طاقة ${}^3T_{1g}(P)$: لهذا المستوى فى المجال البلورى الضعيف نفس طاقة المستوى 3P (للايون الحر فى مجال كروى) وذلك لأنه لم يتأثر أو لم ينفصم بواسطة المجال البلورى الضعيف .

أن فاصل الطاقة بين الرمزین 3P و 3F ولهذا فان المقدار $15B$ هو طاقة المستوى ${}^3T_{1g}(P)$ نسبة إلى طاقة 3F المساوية للصفر.

رابعاً : طاقة ${}^4T_{1g}(F)$ يلاحظ أن الخط الواقع على امتداد المستوى 3F يمثل طاقة للصفر التي أعطيت إلى الرمز 3F وهو يمثل مركز الثقل أو معدل الطاقة لمختلف الرموز المشتقة من 3F وهي ${}^3T_{1g}(F), {}^3T_{2g}, {}^3A_{2g}$.

كما أن هذا المعدل يساوى صفراً إذا ما اخذ بنظر الاعتبار الانحلال المدارى لكل رمز (وهذا الانحلال هو 1.0 للرمز ${}^3A_{2g}$, 3 للرمز ${}^3T_{2g}$, 3 للرمز ${}^3T_{1g}(F)$)

إذا فرضنا أن طاقة ${}^3T_{1g}(F)$ تساوى x فعند ذلك نحصل على :

$$(1 \times 12) Dq + (3 \times 2) Dq + 3x = 0$$

$$x = E {}^3T_{1g}(F) = -6Dq$$

وبعد أن تمكنا من معرفة طاقات الرموز المختلفة في المجال الضعيف نستطيع أن نحسب طاقة الانتقالات كما يأتي :

$$\gamma_1 = {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$$

$$E () = 2Dq - (-6Dq) = 8Dq$$

$$\gamma_2 = {}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$$

$$E () = 12Dq - (-6Dq) = 18Dq$$

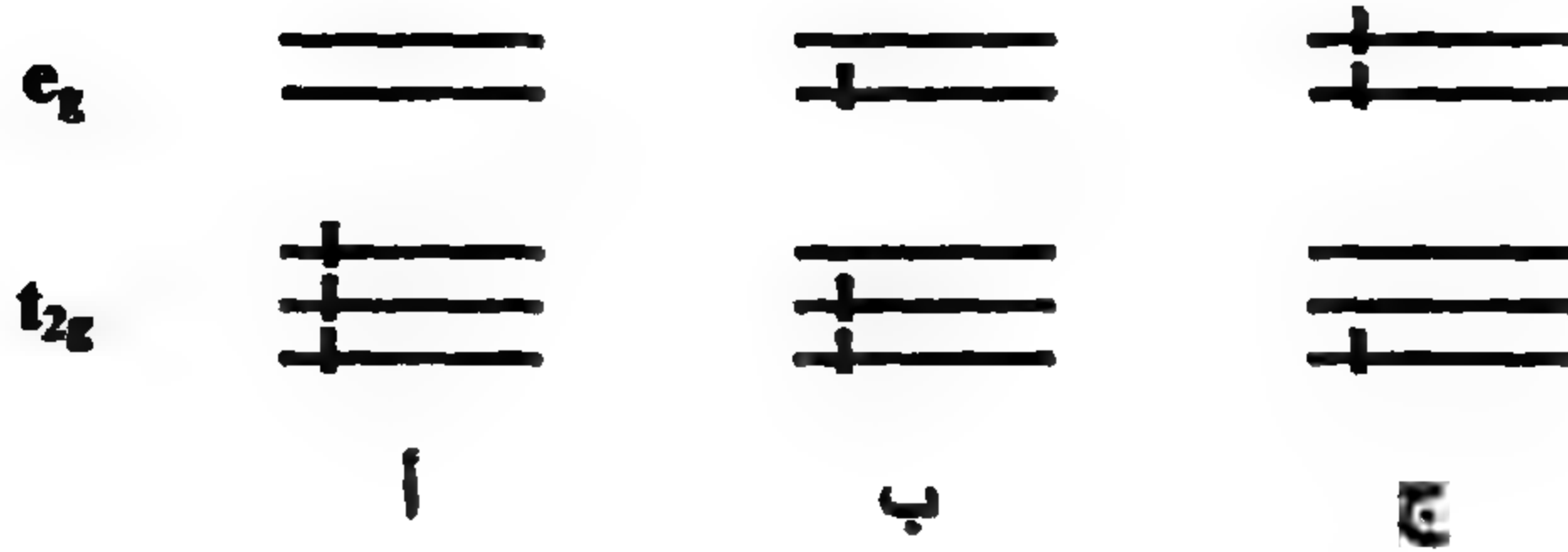
$$\gamma_3 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$$

$$E () = 15B - (-6Dq) = 15B + 6Dq$$

يلاحظ أن فاصل الطاقة بين γ_2 , γ_1 هو دائماً $10Dq$ وهو نفس فاصل الطاقة بين e_g, t_{2g} المجال البلورى الثمانى السطوح . وقد يحصل الانتقال γ_2 عند طاقة أعلى من طاقة الانتقال γ_3 وذلك عندما يتحقق الشرط $12Dq > 15B$ وذلك في المجال البلورى القوى .

مخطط العلاقة d3 :-

لننتصوّر الرموز ذات التعددية الكبرى وهي الرموز التي تتصف بعدد كم اليرم الكلي ($S=3/2$).



فنجّد التركيب الإلكتروني (أ) يمثل تركيب حالة السكون . وهي حالة عديمة الانحلال المداري لأنها تكتب بطريقة واحدة فقط إذا ما أردنا الحفاظ على المتطلب ($S=3/2$). ولذلك فهي تمثل بالرمز $^4A_{2g}$

والتركيب الإلكتروني (ب) سداسي الانحلال المداري ثلاثي الانحلال بالنسبة لمدارات t_{2g} وثنائي الانحلال بالنسبة لمداري e_g أي أنه يكتب بست طرق مختلفة ولذلك فهو يمثل بالرمزين $^4T_{2g}$, $^4T_{1g}$.

أما التركيب الإلكتروني (جـ) ثلاثي الانحلال المداري ويكتب بثلاث طرق مختلفة ، ولذلك فهو يمثل بالرمز $^4T_{1g}$.

لأن الرموز الناتجة تخص انقسام الحالتين 3P 3F في المجال البلوري الثماني السطوح (بنفس طريقة انقسام الحالتين 3P 3F لأيون d^2)



وفي حدود المجال البلوري الثماني السطوح للضعيف نتمكن من حساب الطاقات الآتية :

أولاً : طاقة ${}^4A_{2g}$: أن هذا الرمز مشتق من التركيب الإلكتروني (أ)
عديم الانحلال المدارى $t_{2g}^3 e_g^0$

$$E({}^4A_{2g}) = 3 \times -4Dq = -12 Dq$$

ثانياً : طاقة ${}^4A_{2g}$: وهذا الرمز مشتق من التركيب الإلكتروني (ب) $t_{2g}^2 e_g^1$

$$E ({}^4T_{2g}) = 2 (-4Dq) + 6Dq = -2Dq$$

ثالثاً : طاقة ${}^4T_{1g} (F)$: تحسب بنفس طريقة حساب طاقة ${}^3T_{1g} (F)$
لنظام d^2 وهى أن معدل الطاقة لجميع الرموز المشتقة من 4F يساوى صفراً
يؤخذ الانحلال المدارى لكل رمز بنظر الاعتبار.

$$3x + (3 \times -2Dq) + (1 \times -12Dq) = 0$$

$$3x - 6Dq - 12Dq = 0$$

$$3x - 18 Dq = 0$$

$$x = E {}^4T_{1g} (F) = 6Dq$$

رابعاً : طاقة ${}^4T_{1g} (p)$: تحسب بنفس طريقة حسابها فى نظام d^2 يلاحظ
أنها تساوى $15B$ فى حدود المجال الضعيف.

وبعد معرفة طاقات الرموز المختلفة نتمكن من كتابة الانتقالات
الإلكترونية مع طاقتها (فى المجال البلورى الضعيف) كما يأتى:

$$\gamma_1 = {}^4T_{2g} \longrightarrow {}^4A_{2g} \quad E(\gamma_1) \approx 10 Dq$$

$$\gamma_2 = {}^4T_{1g} (F) \longrightarrow {}^4A_{2g} \quad E (\gamma_2) \approx 18D$$

$$\gamma_3 = {}^4T_{1g} (P) \longrightarrow {}^4A_{21g} \quad E (\gamma_3) \approx 12Dq + 15 B$$

وبالنسبة لحزمة الانتقال قد تحجب فى بعض الأحوال بواسطة
حزمة نقل الشحنة charge transfer عند طاقة عالية (تعزى حزمة

نقل الشحنة إلى جزيئي يتركز بدرجة أساسية على الفلز . وتوصف هذه الحزمة بالانتقال $M \leftarrow L$ الذي تعاني الليجاند فيه تأكسدا ويعاني الفلز فيه اختزالا).

كما أن لدالتى موجة الرمزىن أو الحالتىن ${}^4T_{1g}(F)$ و ${}^4T_{1g}(P)$ نفس التناظر ونفس التعددية . ولذلك ففى حدود المجال البلورى القوى . ويمتزجان ليكونان مستويين جديدين احدهما عند طاقة أعلى والآخر عند طاقة أقل مما كانا عليه قبل الامتزاج.

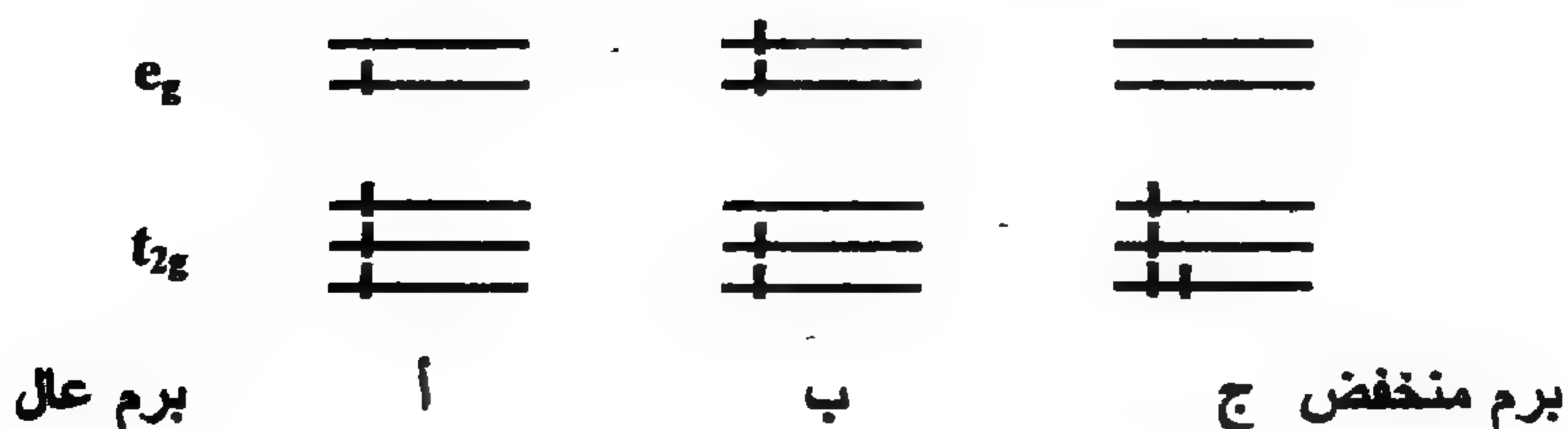
وتتناسب كمية المزج عكسيا مع فرق الطاقة (15B) بين المستويين 4P 4F ومن نتائج هذا المزج نعتد طاقات الانتقالات الآتية فى حدود المجال القوى مفترضين أن كمية المزج تساوى X.

$$\begin{array}{ll} \gamma_1 = {}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g} & E(\gamma_1) = 10Dq \\ \gamma_2 = {}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g} & E(\gamma_2) = 18Dq - x \\ \gamma_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g} & E(\gamma_3) = 15B + 12Dq + x \end{array}$$

ومما تجدر ملاحظته أيضا أن مخطط العلاقة لنظام d^3 (الذى يؤدى إلى الحالتين 4P ، 4F) هو نفسه لنظام d^8 (الذى يؤدى إلى الحالتين 3P ، 3F)

نظام d^4 :-

التراكيب الالكترونية الممكنة لنظام d^4 هى :



ينتسب التركيب الإلكتروني (أ) إلى الرمز 5E_g وهو يمثل حالة السكون . التركيب الإلكتروني (ب) يمثل إحدى حالات الإثارة وهو ينتسب إلى الرمز ${}^5T_{2g}$ أن هذين الرمزین يمثلان الحالة 5D .

والمعقدات الناتجة عن هذين التركيبين الإلكترونيين تسمى معقدات البرم العالی. أما التركيب الإلكتروني (جـ) فهو يمكن أن يمثل حالة السكون فی المجال البلوري القوی، والمعقدات الناتجة عنه تسمى معقدات البرم المنخفض.

وفی حدود المجال الضعیف نتوقع حصول انتقال إلكتروني واحد ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ طاقته تساوی $10Dq$ ومخطط العلاقة لهذا النظام هو معکوس مخطط العلاقة لنظام d^1 .

نظام d^5 :-

هنالك تركيب إلكتروني واحد ممكن لحالة السكون ذات البرم العالی وهو $(e_g)^2 (t_{2g})^3$ (البرم الكلی $s = 5/2$) وهذا التركيب الإلكتروني هو عديم الانحلال المداری لأنه یكتب بطریقة واحدة فقط (ای تتخذ الإلكترونات برما متوازیاً فی جميع مدارات d الخمسة).

كما أن هذا التركيب الإلكتروني يمثل غلافا نصف مملى ذا تناظر كروی لا يتأثر بجميع عمليات المجموعة O_h ولذلك فهو ينتسب إلى الرمز ${}^5A_{1g}$ وهذا الرمز مشتق من الحالة 5S للأيون الحر.

وفی المجال البلوري الضعیف تعد جميع الانتقالات الإلكترونية من حالة السكون 5S أو ممنوعة وفقا لاعتبارات البرم، وذلك لان هذه الحالة

عديمة الانحلال ولا تتأثر بالمجال البلوري، أي لا تنقسم إلى رموز ذات تعددية متشابهة .

وإذا ما ظهرت مثل هذه الانتقالات المحظورة فهي عادة تكون ضعيفة جدا . ومثل هذه الانتقالات الضعيفة تفسر على سبيل المثال اللون الشاحب جدا لأملاح $Mn^{2+}(d^5)$ ذات البرم العالي.

كما أن الأطياف التي تلاحظ لنظام d^5 هي في العادة تخص ترتيبات الكترونية أخرى ذات تعددية أقل من 6 ، وهذه التراكيب الالكترونية مثل $(t_{2g})^3(e_g)^3$ ، $(t_{2g})^2(e_g)^3$ ، $(t_{2g})^4(e_g)^1$ ، $(e_g)^2$.

وتؤدي هذه التراكيب الالكترونية إلى حالات ذات تعددية رباعية ($S = 3/2$) وهي حالات 4P ، 4D ، 4G تنقسم هذه للحالات في المجال البلوري إلى الرموز الخاصة بها وتحصل الانتقالات الالكترونية بين هذه الرموز والأطياف الناتجة عن هذه الانتقالات معقدة .

نظام d^6 :-

في المعقدات ذات البرم العالي لهذا النظام أي في المجال البلوري الضعيف، لدينا التركيب الالكتروني لحالة السكون $(t_{2g})^4(e_g)^2$ ($S = 2$) وهذا التركيب الالكتروني ثلاثي الانحلال المداري وهو ينتسب إلى الرمز $^5T_{2g}$ وحالة الإثارة التي تعطى نفس التعددية هي $(t_{2g})^3(e_g)^3$ ($S = 2$) وهذا التركيب الالكتروني ثنائي الانحلال المداري وينتسب إلى الرمز 5E_g .

أن هذين الرمزين (5E_g ، $^5T_{2g}$) يشتقان من الحالة 5D للأيون الحر عند وضعه في مجال بلوري ثماني السطوح. ينسجم نظام d^6 في المجال

البلورى الضعيف ويتبع نفس مخطط العلاقة الذى شرحناه للنظام d^1 مع الاختلاف الواضح بتعددية النظامين .

وبعبارة أخرى ، نتوقع لنظام d^6 فى المجال البلورى الضعيف انتقالا الكترونيا واحدا هو ${}^5E_g, {}^5T_{2g}$ يعطى كل من المركبين $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ وكلاهما نظام d^6 حزمة امتصاص واحدة فى المجال البلورى الضعيف وهى عند 8300 Cm^{-1} للمركب الأول وعند 10400 Cm^{-1} للمركب الثانى .

وفى المجال البلورى القوى تتخذ حالة السكون التركيب الالكتروني $(e_g)^0 (t_{2g})^6$ وهو تركيب عديم الانحلال المدارى حيث جميع الالكترونات فيه مزدوجة ($S = 0$) ينتسب هذا التركيب الالكترونى إلى الرمز ${}^1A_{1g}$.

وحالة الإثارة $(e_g)^1 (t_{2g})^5$ التى لها نفس البرم ($S = 0$) ونفس التعددية تعد سداسية الانحلال المدارى وتنسب إلى الرمز ${}^1T_{2g}$ ${}^1T_{1g}$.

وهناك حالة إثارة أخرى $(e_g)^1 (t_{2g})^5$ وتعطى برما مقداره ($S = 1$) وهى تنسب إلى الرمز ${}^3T_{2g}$ ${}^3T_{1g}$ وطبيعى أن الانتقالات المسموحة هى التى تتم بين رموز ذات تعددية متشابهة. وهكذا نتوقع لهذا النظام فى المجال البلورى القوى انتقالين هما كما يلي :

$$\gamma_1 = {}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$$

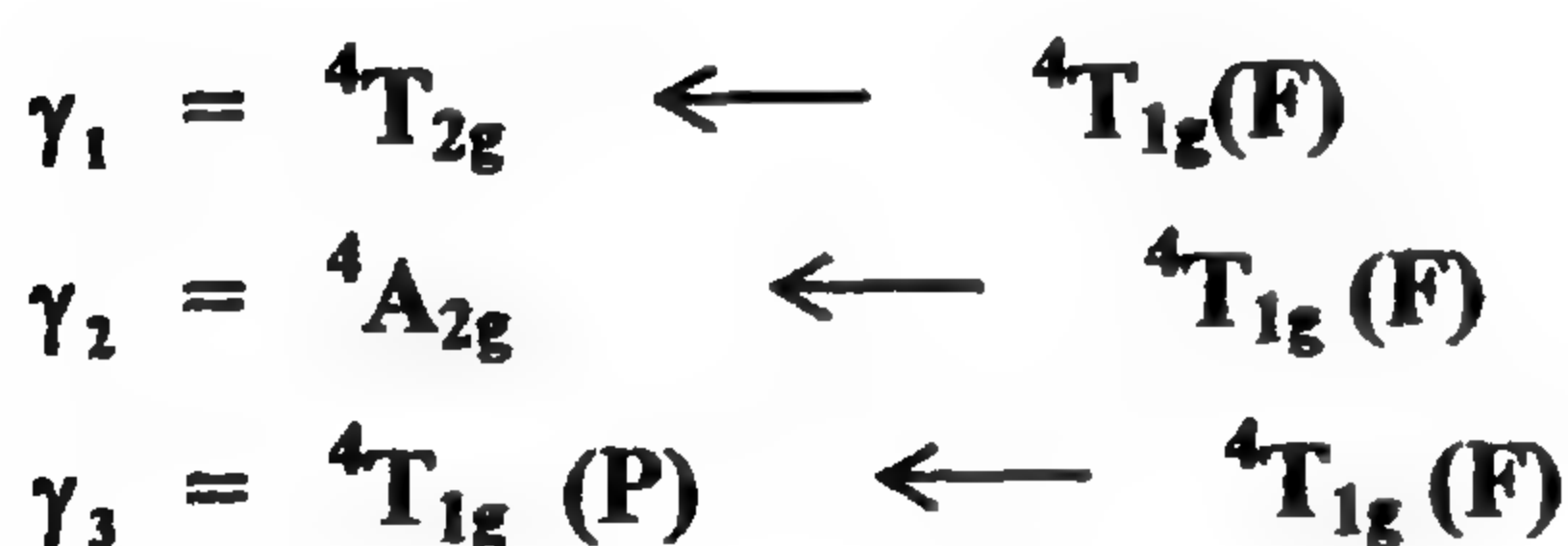
$$\gamma_2 = {}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$$

وهذا ما يلاحظ فعلا لبعض معقدات Co^{3+}, Fe^{2+} فى المجال البلورى القوى تجد فى هذا الجدول أمثلة لبعض المعقدات .

$[\text{Fe(o-phen)}_3]^{2+}$	12260 سم ⁻¹	14700 سم ⁻¹
$[\text{Fe(CN)}_6]^{-4}$	31000	37040
$[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$	16500	24700
$[\text{Co(CN)}_6]^{-3}$	32400	39000
$[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$	21200	29550

نظام d^7 :-

لقد لاحظنا أن نظام d^7 هو نفس نظام d^2 ومعكوس نظام d^3 . لدينا في المجال البلوري الضعيف (في المعقدات ذات البرم العالي) التركيب الإلكتروني $(e_g)^2 (t_{2g})^5$ ($S=3/2$) لحالة السكون ، وهو تركيب ثلاثي الانحلال المداري وينتسب إلى الرمز ${}^4T_{1g} (F)$. نستطيع استخراج طاقة هذه الرموز (التي تشتق من الحالة $({}^4F)$ بنفس الطريقة التي اتبعناها لنظام d^2 يتوقع حصول ثلاثة انتقالات إلكترونية .



واعتمادا على قوة المجال البلوري يمكن أن يحصل الانتقال عند طاقة أقل من طاقة الانتقال γ_2 عند طاقة أقل من طاقة الانتقال γ_3 (في المجال الضعيف) أو عند طاقة أعلى من طاقة الانتقال γ_3 (في المجال القوي) وفي بعض الأحيان لا يلاحظ الانتقال γ_2 لأنه يمثل انتقال إلكترونيين $(S=3/2) (t_{2g})^5 (e_g)^2 \leftarrow (S=3/2) (t_{2g})^3 (e_g)^4$ وهو أما أن يكون ضعيفا أو يحجب بواسطة احد انتقالات الشحنة .

نظام d^8 :-

يتبع نظام d^8 نفس نمط الحالات الناتجة في نظام d^3 وبنفس تسلسل الطاقة للمستويات المختلفة أن رمز حالة السكون هو $^3A_{2g}$ في كلا من المجالين الضعيف والقوى . ويلاحظ أن حزمة الانتقال الثانية γ_2 لا تقع مركبات Ni^{2+} ذات التناسق السداسي من أكثر المركبات التي درست لهذا النظام حيث تقع حزم الامتصاص في الحدود الآتية تقريبا .

$$\gamma_1 = 7000 - 13000 \text{Cm}^{-1}$$

$$\gamma_2 = 11000 - 20000$$

$$\gamma_3 = 19000 - 27000$$

نظام d^9 :-

أن رمز الايون الحر لنظام d^9 هو 2D والتركيب الالكتروني لحالة السكون هو $(e_g)^3 (t_{2g})^6 (S = 1/2)$ الذي ينسب إلى الرمز 2E_g والتركيب الالكتروني لحالة الإثارة الذي يعطى نفس حالة البرم ونفس التعددية هو $(e_g)^4 (t_{2g})^5$ وهذا ينتسب إلى الرمز $^2T_{2g}$

وبذا يتوقع حصول حزمة انتقال واحدة $^2E_g \leftarrow ^2T_{2g}$ وفاصل الطاقة بين الرمزین يساوى $10Dq$ أن هذا النظام يتبع بالضبط نظام d^4 أو معكوس نظام d^1 .

وتعاني حالة السكون لهذا النظام من انحراف يان - تيلر . وبالنسبة لمركبات Cu^{+2} في المجال البلوري الثماني السطوح التي هي في العادة خضراء اللون زرقاء نجدها ذات انحراف رباعي تحتوى على أربع روابط $M-L$ قصيرة في المستوى YX وربطنا أطول تقعان على امتداد احدائى Z .

وفى حدود هذا الانحراف تعد الجزيئة بشكل المربع المستوى .
وبسبب انحراف يان - تيلر فى حالتى السكون والإثارة تفصم
حزمه الانتقال الوحيدة إلى ما لا يقل عن ثلاث قمم لاحظ تسلسل
طاقة مدارات d التي توضع فى مجال رباعي لغرض معرفة الانتقالات
الالكترونية الممكنة فى هذه البيئة .

نستنتج من الشرح الذى قدمناه عن الأنظمة المختلفة للتراكيب
الالكترونية ما يلي :

أولاً: أن مخطط العلاقة للحالات ذات التعددية القصوى
لأنظمة d^n يكافئ مقلوب مخطط العلاقة لأنظمة d^{10-n} فى
البيئة الثمانية السطوح .

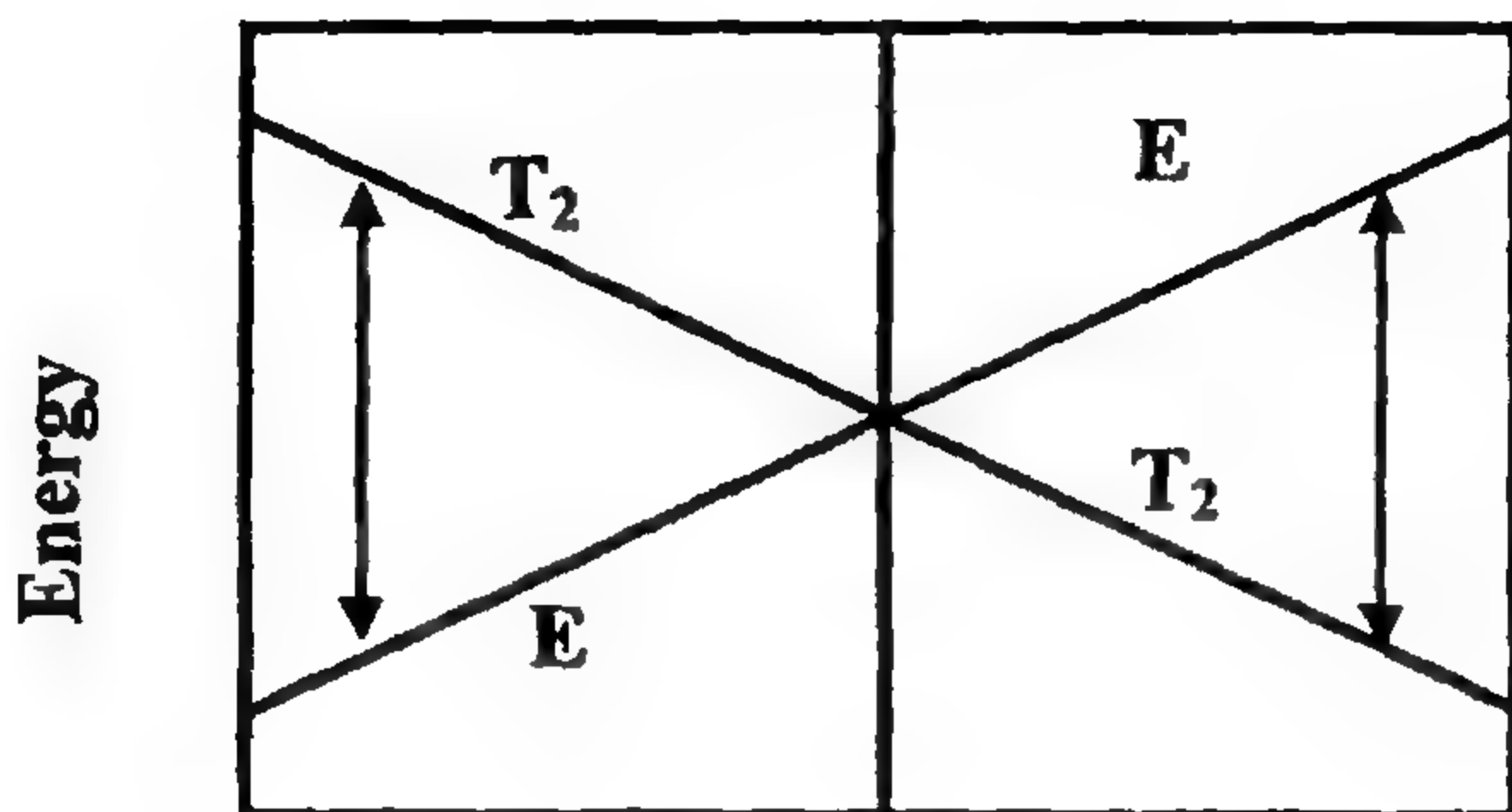
ثانياً: فى حالة $n > 6$ يلاحظ أن أنظمة d^n ذات البرم العالى تكافئ
أنظمة d^{n-5} . نبرر هذا الاستنتاج على اعتبار أن دالة موجة المدار
لخمسة الكترونات يشغل كل واحد منها احد مدارات d الخمسة تعد
ذات تناظر كروى تام ولا تؤخذ بنظر الاعتبار لأغراض حساب
التعددية القصوى.

المجال البلورى الرباعي السطوح ومخططات اوركل :-

تتفصم مدارات d فى المجال الرباعي السطوح إلى
مجموعتي مدارات e , t_2 حيث للمجموعة الأولى طاقة أقل
من طاقة المجموعة الثانية . وهكذا فان رموز التركيب الالكترونى
 d^1 هى 2E (الأقل طاقة) T_2 (الأعلى طاقة) ومخطط

العلاقة في هذه الحالة هو معكوس مخطط نظام d^1 في المجال الثماني السطوح .

من الأفضل أن نقدم هذه المعلومات بدلالة " مخطط اوركل Orgel diagram" المبين في الشكل التالي .



مخطط أوركل لبعض أنظمة d في المجالين الثماني السطوح والرباعي السطوح

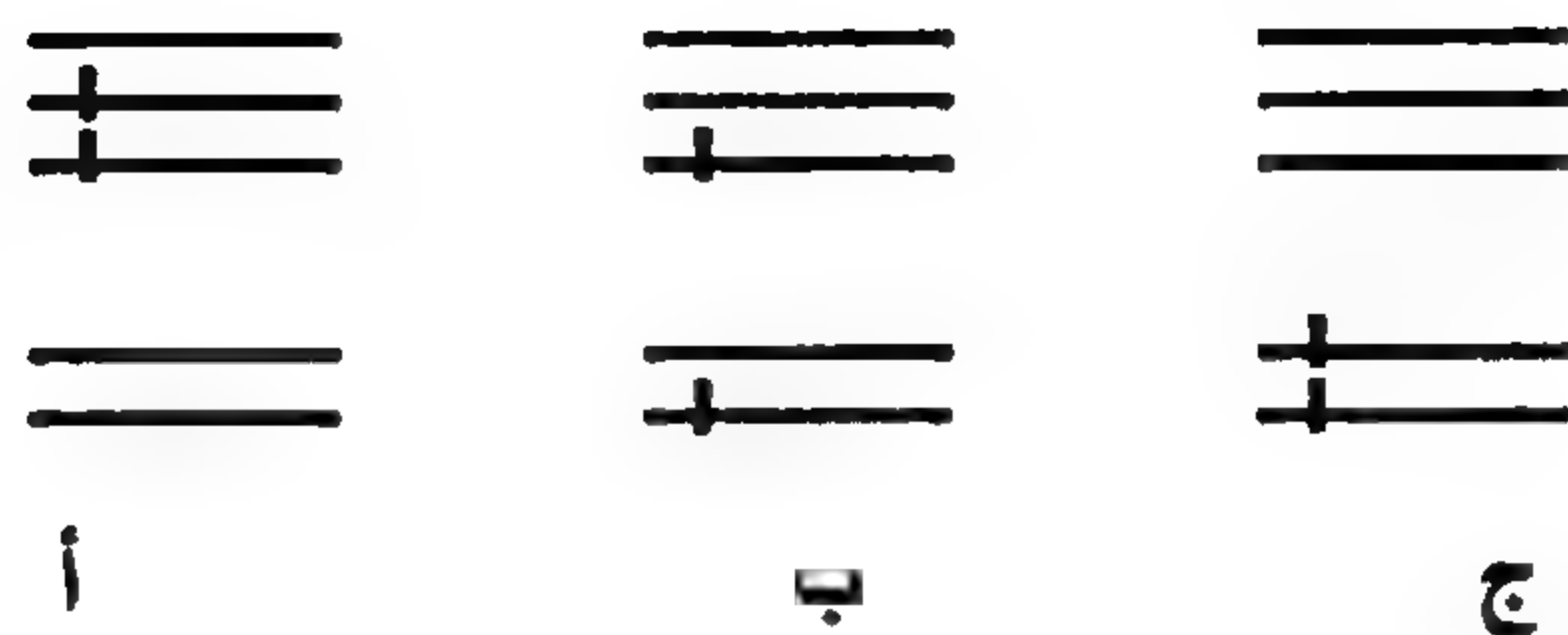
في الجانب الأيسر لهذا المخطط يزداد المجال البلوري الرباعي السطوح وفي الجانب الأيمن يزداد المجال البلوري الثماني السطوح .

بما أن مخطط العلاقة لنظام d^9 في المجال ثماني السطوح هو معكوس مخطط العلاقة لنظام d^9 في نفس المجال ، لذا فإن مخطط علاقة d^9 في المجال الرباعي السطوح يشبه مخطط علاقة d^1 في المجال الرباعي السطوح .

ومن ملاحظة الشكل السابق أيضا يمكن استنباط علاقة مماثلة لنظامين d^4 و d^6 وهكذا يستعمل الشكل السابق لمعرفة سلوك

الأنظمة $d^1 d^4 d^6 d^9$ في كلا المجالين الرباعي السطوح والثماني السطوح .

يتخذ نظام d^2 في المجال الرباعي السطوح التراكيب الإلكترونية الآتية :

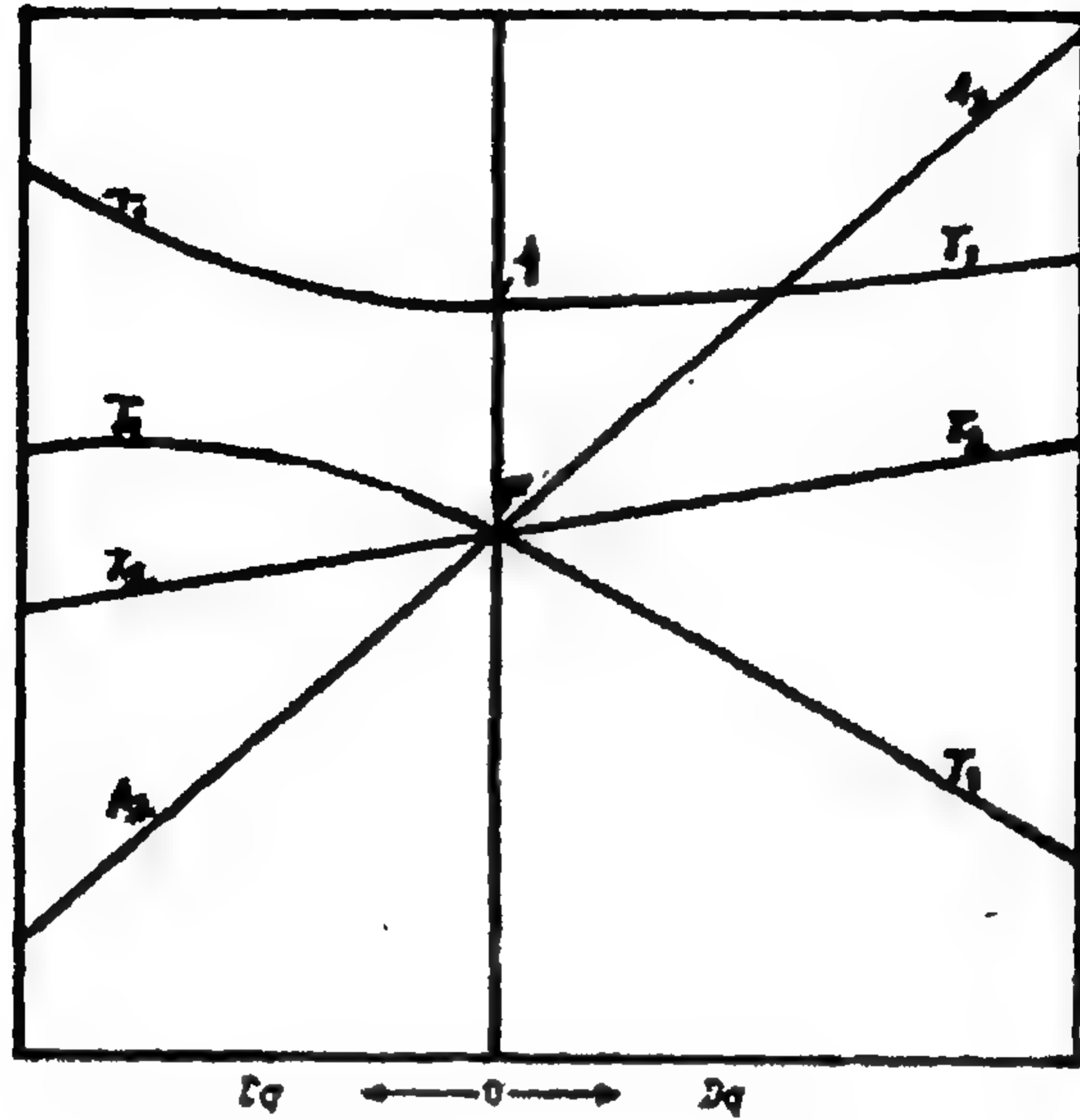


التركيب الإلكتروني (أ) يمثل حالة السكون وهو عديم الانحلال المداري ويعود إلى الرمز 3A_2 والتركيب الإلكتروني (ب) يمثل إحدى حالات الإثارة وهو سداسي الانحلال المداري وينتسب إلى الرمز 3T_2 1T_1 . والتركيب الإلكتروني (جـ) ثلاثي الانحلال المداري ويمثل حالة إثارة أخرى وينتسب إلى الرمز 3T_1 .

وهذه الرموز كما لاحظنا في نظام d^2 في المجال الثماني السطوح تعود إلى الحالتين $^3P, ^3F$ لكن الرموز (وليس الحالات) في المجال الرباعي السطوح تمثل معكوس تسلسلها في المجال الرباعي السطوح . ومعنى ذلك أن حالة السكون لنظام d^2 في المجال الرباعي السطوح هي 3A_2 .

بينما نلاحظ أن حالة السكون لهذا في المجال الثماني السطوح $^3T_{2g}$ في المجال (لاحظ أننا في المجال الرباعي السطوح نهمل كتابة اللاحقة g وذلك بسبب افتقار المجال الرباعي السطوح إلى مركز للتناظر)

يمكن رسم مخطط أوركل لنظام d^2 وهو مبين في الشكل التالي :



مخطط أوركل d^2 وبعض الأنظمة الأخرى في المجالين
الرباعية السطوح و الثماني السطوح

يستعمل هذا المخطط أيضا لتخمين سلوك أنظمة d^3, d^7, d^8 في
المجالين الرباعية السطوح والثمانية السطوح.

وهكذا نجد أن مخططين من مخططات أوركل يكفيان
لتخفيان الانتقالات الالكترونية المسموحة وفقا لاعتبارات البرم في
أنظمة $d^1 d^2 d^3 d^4 d^6 d^7 d^8 d^9$ وذلك في المجالين الرباعية السطوح
والثمانية السطوح .

أما حالة السكون لنظام d^5 المتناظرة كرويا فهي لا تتأثر بنوع
المجال . ففي كلا المجالين الرباعية السطوح والثمانية السطوح يكون لنظام
 d^5 نفس تسلسل مستويات الطاقة .

أطياف نقل الشحنة : Charge Transfer Spectra :-

لاحظنا أن العديد من المركبات اللاعضوية المعقدة تكون ملونة .
وقد عزيت ألوانها إلى مدارات d الممتلئة جزئياً وحصول الانتقالات
الالكترونية بين هذه المدارات وفقاً لقواعد الانتقاء التي مر ذكرها.

وعلى الرغم من ذلك هنالك كثير من المركبات اللاعضوية
ذات ألوان كثيفة وهي لا تحتوى على مدارات d ممتلئة جزئياً وان من
بين هذه المركبات ما يحتوى على مدارات d الشاغرة كلياً أو
مدارات d الممتلئة كلياً .

ونلاحظ على سبيل المثال ايوديد الزئبقيك $(d^2)HgI_2$ ذا لون أحمر
أجري ونلاحظ ايون البرمنجنات $(d^0)MnO_4^-$ ذا لون بنفسجي غامق
وايوديد البزموث $(d^{10}S^2)BiI_3$ ذا لون احمر برتقالي .

وهذه أمثلة قليلة لمركبات كثيرة من هذا النوع . حيث أن ألوان هذه
المركبات تنشأ على اقل تقدير ، كنتيجة لامتصاص الضوء الذي يحصل عند
انتقال إلكترون أو بالعكس يشار إلى هذه الانتقالات الالكترونية بانتقالات نقل
الشحنة من الليجاند إلى الفلز أو من الفلز إلى الليجاند على التوالي.

ومعنى ذلك أن اتجاه نقل الشحنة يعتمد على الطاقة النسبية وعلى
أشغال مدارات كل من الليجاند وايون الفلز لا تقتصر هذه الانتقالات على
أيونات d^0 d^{10} وانما تحدث غالباً في معقدات العناصر الانتقالية.

ويمتلك بعض الليجانداً غير المشبعة وكذلك المتعادلة ، مثل
البيريدين، مدارات نقيضة π ذات درجة معينة من الثبات وهي مستعدة
لتقبل الالكترونات وتوجد ليجندات تحتوى على مدارات رابطة π ذات طاقة

عالية مثل I^- , RO^- وهى مستعدة لوهب الالكترونات إلى ايون الفلز . أن مدارات ايون الفلز وطاقتها ، على العموم ، تعد مستقبلة للالكترونات أكثر من كونها واهبة .

وطبيعي في هذه الحالة أن يكون نقل الشحنة إلى ايون فلز $L \rightarrow M$ سهلا نسبيا كلما كانت حالة تأكسده عالية وكلما كانت مداراته الشاغرة المستقبلة للالكترونات ذات ثبات . والعكس صحيح أيضا في حالة نقل الشحنة من الفلز إلى الليجاند $M \rightarrow L$.

وعندما تكون حالة تأكسد الفلز منخفضة أو عندما تكون الكتروناته في مدارات غير مستقرة ، ففي هاتين الحالتين تتسبب الأطياف إلى نقل الشحنة $M \rightarrow L$ كما أن مدارات الفلز الداخلية وهى ذات البرم المنخفض تعد عاملا أساسيا في حصول انتقال $M \rightarrow L$ وذلك بسبب توافر إلكترون - إلكترون المتبادل بينها .

وتعد عمليات نقل الشحنة عموما ذات طاقة أعلى من طاقة انتقالات المجال البلورى $d-d$ ، كما أنها على العموم تحصل فى المنطقة فوق البنفسجية أو فى المنطقة فوق البنفسجية البعيدة. ومع ذلك إذا سهلت أكسدة ايون الفلز وكانت الليجاند على استعداد لتقبل الالكترونات منه .

وإذا كان العكس ، فإن انتقالات نقل الشحنة فى هذه الحالات قد تحدث فى المنطقة المرئية، وأطياف نقل الشحنة قد تكون ذات شدة كبيرة بحيث تستطيع أن تغطى أو تحجب فى بعض الأحوال انتقالات المجال البلورى الأضعف منها .

ومما يميز انتقالات نقل الشحنة عن أن انتقالات $d-d$ هو أن الأولى ليست محظورة أو ممنوعة وفقا لاعتبارات البرم والتعددية وهى لهذا تعطى

حزم امتصاص قوية يتراوح معامل الإطفاء الجزيئي **molar extinction coefficient** ما بين 500 إلى 2000 في حيث تقع قيمة معامل الإطفاء الجزيئي لانتقالات d-d دون 100 .

أطياف نقل الشحنة $L \rightarrow M$:-

نلاحظ على العموم ثلاث مناطق رئيسية للامتصاص وهي كما يلي :

أولاً : مجموعة من حزم ضيقة تقع ما بين $15000 - 30000 \text{ Cm}^{-1}$ تقريباً وهذه الحزم تعطىها أيونات nd^3, nd^4, nd^5 ($n=4,5$) وليس أيونات nd^6 .

ثانياً : حزمة عريضة قوية تقع ما بين $25000 - 45000 \text{ Cm}^{-1}$ تعطىها سداسي هاليدات أيونات عناصر $5d, 4d$.

ثالثاً: حزمة قوية جداً تقع فوق 44000 Cm^{-1} .

وقبل أن ندرس كيفية تغير هذا الحزم كدالة لأيون الفلز والليجاند، دعنا ندرس شكلاً مبسطاً لمخطط مستويات طاقة المدارات الجزيئية يضم مدارات الليجاند σ, π ويضم مدارات d للفلز. وهناك إمكانية حصول أربعة أنواع من الامتصاص حسب تسلسل ازدياد الطاقة

ويمكن أن ترجع مجموعة الحزم الضيقة (ذات الطاقة المنخفضة) إلى الانتقال 1^Y وهو انتقال يتضمن طاقة منخفضة نسبياً . وكون هذه الحزم ضيقة لأنها تتضمن انتقالاً بين مدارات تغلب عليها صفات المدارات غير الرابطة **non-bonding** .

أما لماذا لا تعطى أيونات nd^6 هذه الحزم فذلك لأن الإلكترونات في nd^6 تشغل جميع مدارات $(t_{2g})^6$ وهي لهذا السبب لا تستطيع أن تستوعب إلكترونات أخرى يحاول أن يأتيها من الليجاند.

وبالنسبة لسداسي هاليدات عناصر nd^3, nd^4, nd^5 تزداد طاقة هذا الانتقال للهاليد الواحد (بمثابة ليجاند) بمقدار يتراوح ما بين 6000 الى

9000Cm^{-1} عند التحول من $4d^n$ إلى $5d^n$ كما تزداد طاقة هذا الانتقال مع نقصان حالة تأكسد ايون الفلز . يقع تسلسل طاقة هذا الانتقال بالنسبة لسداسى هاليدات العناصر وفقا للترتيب التالي :

سداسى ايوديديات > سداسى بروميدات > سداسى كلوريدات

وهذا التسلسل ينسجم معه جهود اختزال هذه الهلوجينات

وفى بقية سداسى الهاليدات التى تظهر مجموعة حزمها الاولى عند طاقة عالية، تخصص أيضا للانتقال γ_2 الذى يتم بين مدار π غير الأصرى من الليجاند الى مدار نقيض للترابط σ من الفلز .
ويبين الجدول التالي أمثلة لبعض هذه الانتقالات.

الالكترونات d	الأيون	$\rightarrow t_{2g}$	$\rightarrow e_g$	$\rightarrow e_g$
$4d^4$	RuCl_6^{2-}	17150-41000	36000-41000	-
$4d^5$	RuCl_3^{3-}	25600-32400	43600	-
	RuBr_6^{3-}	19300-27200	35000	-
$5d^6$	PtCl_6^{2-}	-	38200	-
	PtBr_6^{2-}	-	27000-33300	44200
	PtI_6^{2-}	-	20250-29150	39800-43500

من الليجانداات الأخرى ذات الوهب الجيد التى تعطى انتقالات $L \rightarrow M$ نذكر ليجانداات SCN^- , OH^- , O^{2-} , S^{2-} فبالنسبة للمعقدات الرباعية السطوح التى تكونها بعض ايونات العناصر مع ليجان O^{2-} تلاحظ علاقة دورية لطول موجة الحزمة الأول لنقل الشحنة وهذه العلاقة نبينها فيما يلي .

حالة التأكسد	7+	RrO_4^-	TcO_4^-	MnO_4^-
	V	V	V	V
حالة تأكسد	6+	WO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	CrO_4^{2-}
	V	V	V	V

حالة تأكسد $5+$ Vo_4^{3-} NbO_4^{3-} TaO_4^{3-}

وهذا التسلسل هو نفسه تسلسل القابلية التأكسدية للأيونات المركزية.

وفي معقدات d^0 (مثل MnO_4^-) حيث الانتقال $d-d$ غير ممكن لعدم توفر الكترونات d تقدر طاقة المجال الليجاندى Δ من أطياف نقل الشحنة فقط . أن اللون البنفسجى لايون MnO_4^- يعزى الى انتقال الشحنة $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{7+}$ وهو انتقال يمكن أن يكون من نوع $\pi \rightarrow t_{2g}(\pi^*)$ وهو انتقال ذو طاقة منخفضة .

أطياف نقل الشحنة $M \rightarrow L$:-

ويتوقع أن يحصل امتصاص $M \rightarrow L$ حين تمتلك الليجاند مدارات نقيضة للترابط مستقرة نوعا ما، وحين تسهل أكسدة ايونات العناصر الانتقالية . يتوفر هذا الشرط فى ليجاندات مثل البريدين والبيرازين ودايبريديل وفيثانثرولين . ويتوفر الشرط المفروض على ايون الفلز فى ايونات مثل Ti^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+ .

المعقدات الناتجة تعطى غالبا حزما لانتقال الشحنة $M \rightarrow L$ عند طاقة منخفضة . ولكى تسهل ملاحظة هذه الحزم ينبغى ان تقع عند طاقة اقل من طاقة الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ الذى يحصل فى الليجاند نفسها والا فانها ستحجب من قبل الامتصاص الحاصل فى الليجاند نفسها.

ويعطى ايون Cu^+ مع ليجاند دايبيريديل معقدات ذات ألوان اشد من تلك التى يعطيها ايون Ni^{2+} مع نفس الليجاند . وسبب ذلك هو سهولة أكسدة أعلى .

وللسبب نفسه يعطى ايون Fe^{2+} (برم واطى) مع ليجاند فيثا نترولين . أو مع ليجاند دايبيريديل معقدات ذات ألوان اشد (وعند طاقة اقل) من تلك التى يعطيها ايون Co^{2+} وقد لوحظ أن البريدين يكون

معقدات مع Ir^{3+} ذات حزم امتصاص عريضة تقع ما بين $29800 - 35500 \text{ cm}^{-1}$ وهى تعزى للانتقال $M \rightarrow L$ أى للانتقال $\pi \rightarrow t^2g$.

أن ايون Rh^{3+} الذى يقع فى نفس طائفة Ir^{3+} لا يعطى مثل هذه الحزم وذلك لصعوبة أكسدة Rh^{3+} إلى حالة تأكسد أعلى . ومعنى ذلك أن Ir^{3+} أكثر استعدادا من Rh^{3+} لنقل الإلكترون إلى الليجاند .

البيرازين بوصفه ليجاند يكون معقدات (مع ايون فلز معين) اشد لونا وعند طاقة اقل من تلك المعقدات التى يكونها البريديين مع نفس ايون الفلز . والتعليل الذى نقدمه هنا هو أن مدارات π^* الشاغرة فى البيرازين تعد أكثر استقرارا من المدارات المماثلة فى البريديين .

ولهذا السبب يكون البيرازيين أكثر تقبلا (من البريديين) للإلكترون القادم من الفلز ، وهكذا يحصل انتقال الشحنة $M \rightarrow L$ (أو $\pi^* \rightarrow t^2g$) عند طاقة اقل . لوحظ أن البيرازيين يكون معقدات ملونة حتى مع ايون Ni^{2+} الذى تصعب أكسدته .

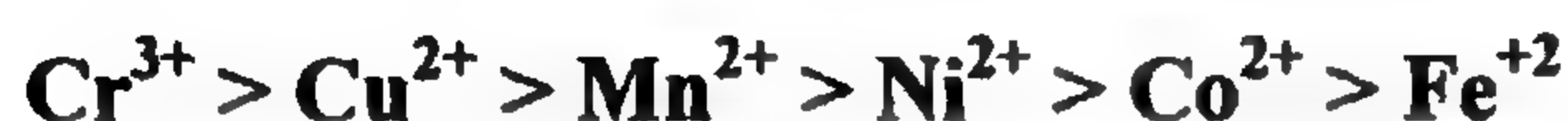
التمييز بين انتقالات نقل الشحنة :-

ونستطيع التمييز بين حزم انتقال الشحنة للانتقالين $M \rightarrow L$, $L \rightarrow M$ وذلك عن طريق تغير طاقاتها عند تبديل الليجاند او الفلز . فبالنسبة لفلز معين تتناقص طاقة الانتقال $L \rightarrow M$ كلما ازدادت سهولة أكسدة الليجاند (فقدان الإلكترون) .

كما تتناقص طاقة الانتقال $M \rightarrow L$ كلما ازدادت سهولة اختزال الليجاند (اكتساب الإلكترون) . يمكن توضيح الملاحظة الأخيرة

بواسطة معقدات الكوبلت مع ليجاندات بيريدين - N - اوكسيد و 2 - مثل بيريدين - N - اوكسيد و 4 - نايتروبيريدين - N - اوكسيد.

وبالنسبة لليجاند معينة تتناقص طاقات الانتقال $M \rightarrow L$ بتناقص حالة تأكسد الفلز او بازدياد سهولة تأكسده (فقدان الالكترونات) وباتخاذ حامض بيكولينك اوكسيد **picolinicacid-N-oxide** بمثابة ليجاند، تتناقص طاقة الانتقال $M \rightarrow L$ حسب النظام الاتي :



وهذا التسلسل يشير الى ان المعقد الذى يكون Fe^{2+} مع هذه الليجاند يعطى الانتقال $M \rightarrow L$ عند الطاقة الأقل .

الخصائص المغناطيسية : Magnetic Properties :-

العزم المغناطيسى : Magnetic Moment :-

عندما تتعرض مادة معينة الى مجال مغناطيسى (H) تستحث فيها مغناطيسية (I) تدعى نسبة I/H بحساسية الحجم **Volume susceptibility (K)** التى يمكن قياسها بتقنيات متعددة من بينها طريقة كيوى **Gouy method** وطريقة فارداى وطريقة **nmr** . ترتبط حساسية الحجم مع الحساسية الغرامية **(x) gramr susceptibility** والحساسية المولارية **(Xm) molar susceptibility**

$$X = k/d$$

$$X_m = km/d$$

حيث d هى الكثافة ، M هو الوزن الجزيئى للمادة، وبالنسبة للمادة البارمغناطيسية تعد الكميات **Xm, X, K** موجبة .

يحسب العزم المغناطيسى للمؤثر effective magnetic moment من العلاقة الآتية :

$$\mu_{\text{eff}} = 3.83 \sqrt{X_M T}$$

حيث T هي درجة الحرارة المطلقة والكمية الثابتة (2.83) تمثل مزيجا من كميات ثابتة أساسية . ولاغلب المركبات البارامغناطيسية تعد μ_{eff} من الناحية التطبيقية مشابهة للعزم المغناطيسى الحقيقى (μ) ، غير أن فروقا صغيرة بينهما قد تحصل فى بعض الاحوال .

أن أهمية μ_{eff} أو μ فى كيمياء العناصر الانتقالية تكمن فى حقيقة إمكانية قياس العزم المغناطيسى نظريا لأغلب المركبات وذلك مع توفر بعض المعلومات حول التركيب الإلكتروني ونوع الترابط.

وفى بعض الأحيان يتغير مقدار العزم المغناطيسى المحسوب نتيجة التركيب المفروض أو تغير نوع الترابط وفى مثل هذه الحالات تصبح مقارنة قيم العزم المغناطيسى التجريبي μ_{eff} مع القيم المحسوبة μ ذات أهمية كبيرة فى تشخيص المركبات.

البارامغناطيسية والدايامغناطيسية :-

أن وجود الكثرونات منفردة يجعل الذرة أو الايون أو المركب يسلك بمثابة مغناطيس صغير ، مؤديا الى تكوين عزم مغناطيسى . والمادة المحتوية على مثل هذه الذرات أو الايونات تسلك كما لو كانت محتوية على عدد كبير من المغناطيس الصغيرة .

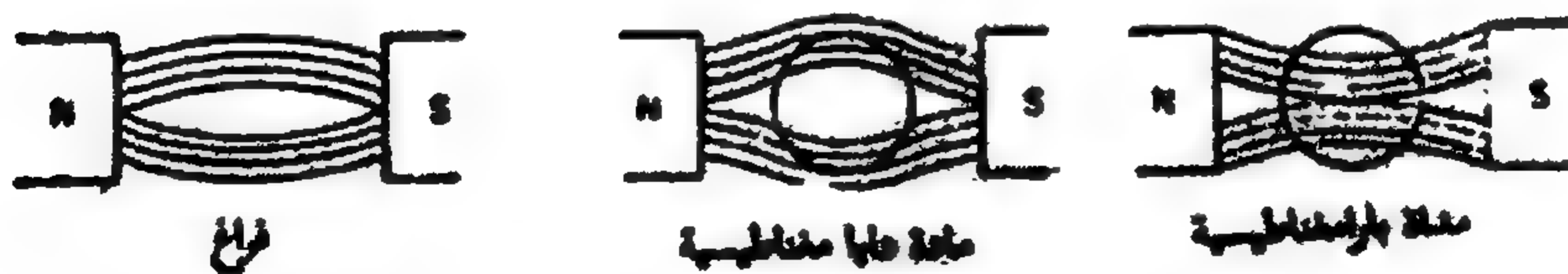
وان تسليط مجال مغناطيسى خارجى يجعل خطوط القوة تسحب خلال هذه المادة . ومعنى ذلك ان مثل هذه المادة يجذب نحو المجال

المغناطيسي . تسمى هذه الظاهرة بالبارامغناطيسية **Paramagnetism** ويقال بأنها ذات صفات بارامغناطيسية .

ان مدى استجابة المادة البارامغناطيسية للمجال المغناطيسي يتناسب مع عدد الالكترونات المنفردة في جزيئاتها او ايوناتها . وعندما يسقط مجال مغناطيسي على مركب كل الالكتروناته مزدوجة يستحث فيه عزم مغناطيسي صغير يعمل باتجاه معاكس لاتجاه المجال المغناطيسي الخارجى .

اى أن هذه المادة تتنافر أو لا تستجيب للمجال المغناطيسي الخارجى. تسمى هذه الظاهرة بالدايامغناطيسية **dimagnetism** وان هذا التأثير اضعف بكثير من البارامغناطيسية.

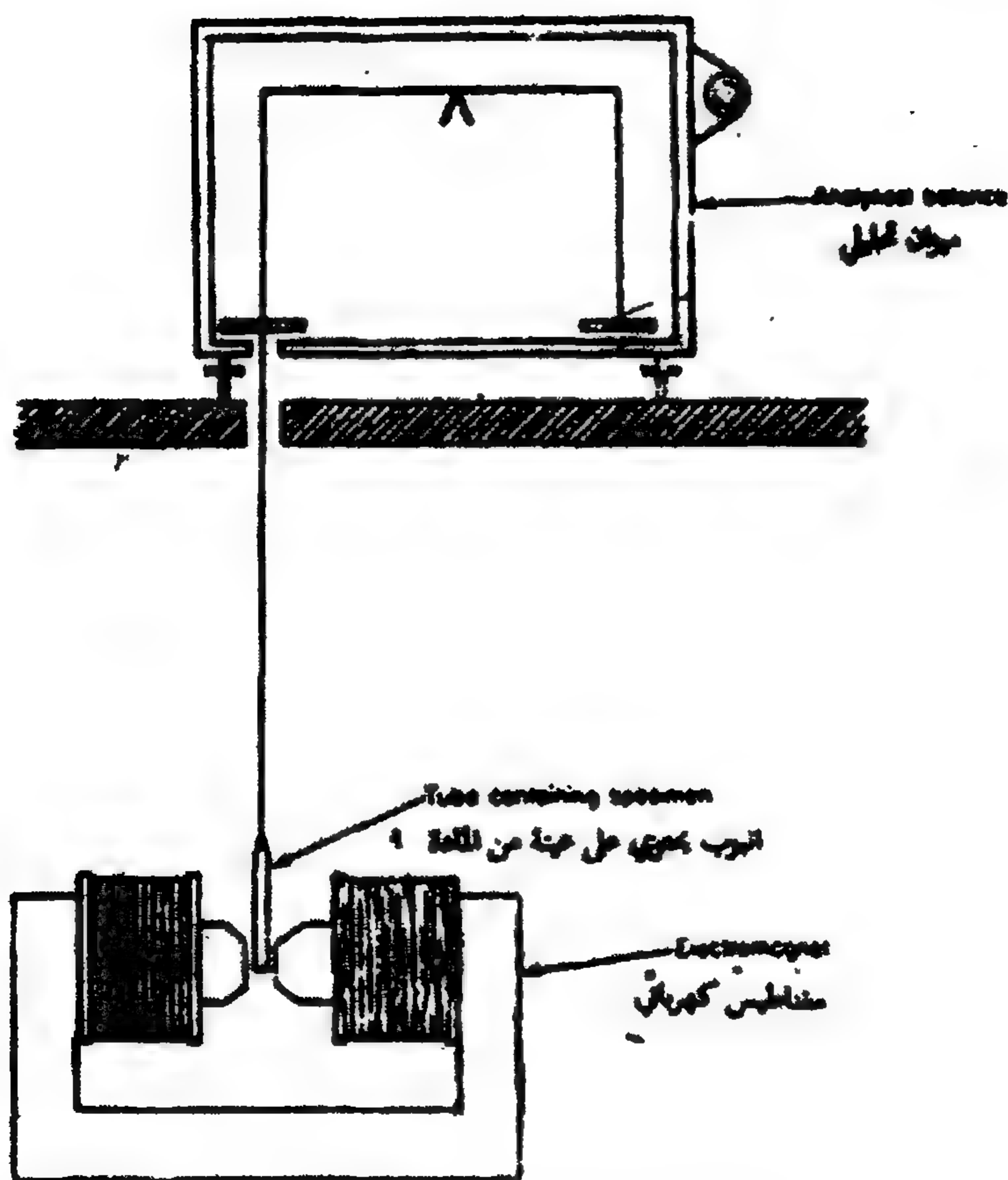
ويبين الشكل التالى بصورة تخطيطية سلوك مادة دايامغناطيسية وأخرى بارامغناطيسية فى مجال مغناطيسى خارجى . يلاحظ فى هذا الشكل ان المجال المغناطيسى فى المادة الدايا مغناطيسية يقل قليلا عما عليه فى الفراغ ، أما بالنسبة للمادة البارامغناطيسية فيلاحظ فيها تركيز لخطوط قوة المجال المغناطيسى .



تأثير الدايا مغناطيسية والبارامغناطيسية على خطوط قوة المجال المغناطيسي

ويمكن استعمال التأثيرات الدايامغناطيسية والبارامغناطيسية فى قياس العزم المغناطيسى للمركب . اذ ان تركيز خطوط القوة يجعل المادة البارامغناطيسية تتجذب نحو المجال المغناطيسى وهذا بدوره يؤدى الى زيادة ملحوظة فى الوزن .

ولغرض قياس الزيادة فى الوزن ، يستعمل ميزان حساس جدا . وبعد الحصول على زيادة الوزن وقوة المجال المغناطيسى الخارجى ودرجة الحرارة ، يمكننا بعد ذلك ان نحسب العزم المغناطيسى للمادة . وطريقة الحصول على العزم المغناطيسية بهذه الكيفية تدعى طريقة كيوى، والجهاز المستخدم فيها مبين فى الشكل التالى :



جهاز كيوى لقياس العزم المغناطيسية

ويستفاد من المعرفة المتولدة عن عدد الالكترونات المنفردة الموجودة فى ذرة معينة فى تقدير العدد الكلى للالكترونات المستعملة من قبل هذه الذرة

فى الترابط فعلى سبيل المثال ، أعطى للمركب O_3F_6 نتيجة لأخطاء تحليلية الصيغة O_3F_8 وظل الاعتقاد سائدا لفترة طويلة ان الصيغة الثانية هى الصيغة الصحيحة.

ولكن التشخيص المضبوط بواسطة القياسات المغناطيسية بين ان المركب بارامغناطيسى ويتفق مع وجود الالكترונים منفردين، وهو مركب للأوسميوم بحالة التأكسد 6^+ . وعلى ذلك فالصيغة الأولى هى الصيغة الصحيحة . اما الثانية فتمثل مركبا دايا مغناطيسيا يتخذ فيه الأوسميوم حالة التأكسد 8^+ .

كما أن القياسات المغناطيسية مهمة جدا فى دراسة تأثيرات الليجاندات المختلفة على الالكترونات المنفردة فى مدارات d وكذلك التمييز بين المعقدات ذات البرم العالى ، والمعقدات ذات البرم المنخفض .

عزم البرم (Spin Magnetic Moment) :-

أن المجال المغناطيسى الذى تسببه الالكترونات المنفردة فى معقدات العناصر الانتقالية يعزى الى برم الالكترونات وحركة مداراتها . اى ان العزم المغناطيسى فى هذه المركبات عبارة عن اتحاد مركبتين هما عزم البرم Spin Moment وعزم المدار orbital moment.

ونعلم أن عزم البرم يعطى بواسطة العدد الكمى S وعزم المدار بواسطة العدد الكمى L. وفى حالات معينة تهمل مركبة المدار ، أى أن الليجاندات المحيطة بالذرة المركزية وبالتالي مجالها يكفى تقريبا لإخماد عزم المدار.

وفي هذه الحالات يحسب العزم المغناطيسي (μ) مقدرا بوحدات بورمغناطون BM (وحدة BM) هي وحدة العزم المغناطيسي وتساوي $eh/4\pi me$ وتساوي $9.27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ أو $9.27 \times 10^{-21} \text{ erg/gauss}$ بواسطة صيغة البرم فقط .

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}\text{B.M.}$$

حيث S مجموعة البرم الكلي في المعقد . او يحسب بدلالة عدد الالكترونات المنفرد n لكل ذرة .

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}\text{B.M.}$$

وذلك لان S في حالة السكون تساوي نصف عدد الإلكترونات المنفردة . وهكذا نحصل على العزوم المغناطيسية الآتية :

$$n = 1 = \sqrt{1(1+2)}\text{B.M.} = 1.73 \text{ B.M}$$


$$n = 2 = \sqrt{2(2+2)}\text{B.M.} = 2.83 \text{ B.M}$$

$$n = 3 = \sqrt{3(3+2)}\text{B.M.} = 3.87 \text{ B.M}$$

$$n = 4 = \sqrt{4(4+2)}\text{B.M.} = 4.90 \text{ B.M}$$

$$n = 5 = \sqrt{5(5+2)}\text{B.M.} = 5.92 \text{ B.M}$$

ونتصور التأثير الذي يحصل على احد معقدات d^8 الثمانية السطوح نتيجة معاناته انحرافا رباعيا tetragonal distortion أو تحوله إلى معقد له تركيب المربع المستوى ولدينا حالتان من التركيب الإلكتروني :

dx^2-y^2, dz^2 

dx^2-y^2 

dxy, dyz, dxz 

dxy 

(1) معقد ثنائي السطوح في حالة البرم العالي

dz^2 

dyz, dxz 

(2) معقد ثنائي السطوح يعني انحرافاً رباعياً (في حالة البرم المنخفض)
(معقد له تركيب المربع المستوي)

ويحتوي التركيب الأول على الإلكترونين منفردين.
أما التركيب الثاني فمحصلة البرم تساوي صفراً. وفي الواقع
أن جميع معقدات d^8 ذات الشكل المربعي المستوي تعد
دايامغناطيسية أي لا تحتوي على إلكترونات منفردة، ما لم تحتوي الليجاند
نفسها على إلكترونات منفردة .

وفي المعقدات ذات الشكل الرباعي السطوح تكون حالتا
البرم العالي والبرم المنخفض ، من حيث المبدأ ، ممكنتين في
الحالات d^3, d^4, d^5, d^6 ولكن بسبب صغر Δt نسبياً لم تعرف
معقدات رباعية السطوح في حالة البرم المنخفض .

عزم المدار : Angular Momentum :-

إذا أريد أن يكون للإلكترون عزم مدار زاوى orbital angular momentum وجب عليه أن يكون قادرا على الدوران حول إحداثى معين . وبذلك يجب توفر مدار إضافة إلى المدار المحتوى على الإلكترون.

وخصائص أو شروط هذا المدار هي ان يكون له نفس الشكل ونفس طاقة المدار المحتوى على الإلكترون . كما يجب ان يتطابق فوقيا **superimposable** مع المدار المحتوى على الإلكترون وذلك عن طريق دورانه حول احداثى معين، وليكن احداثى Z . والخاصية الثالثة أو الشرط الثالث هو ان لا يحتوى على الكترون له نفس برم الإلكترون الاول.

ونجد فى ذرات العناصر الانتقالية بحالاتها الحرة أو الايونية يمكن للمدارين $d_{xy} dx^2-y^2$ أن يتحول كل منهما الى الآخر (يتكافان) بدوران حول الاحداثى Z بزاوية مقدارها 45° والإلكترون الذى يشغل ايا من هذين المدارين يمتلك $2(h/2\pi) \pm$ وحدة من وحدات العزم الزاوى . المدارى حول الاحداثى Z .

وبطريقة مشابهة يرتبط مدار d_{xy} بعلاقة دورانية مع مدار d_{yz} عن طريق الدوران حول الاحداثى z بزاوية مقدارها 90° . والإلكترون الذى يشغل ايا من هذين المدارين يمتلك $1(h/2\pi) \pm$ وحدة من وحدات العزم الزاوى المدارى . اما الإلكترون الذى يشغل مدار d_{z^2} فلا يمتلك شيئاً من وحدات العزم الزاوى المدارى عند دورانه حول الإحداثى z .

وفى المعقدات الثمانية السطوح او الرباعية السطوح يزال الانحلال الخماسى لمدارات d بواسطة المجال الليجاندى . وفى هذه الحالة لم يعد مدارا d_{xy} بنفس الانحلال (اى لا يكونان متكافئين ولا يتحول احدهما الى الاخر بالدوران حول الاحداثى z) .

وان الإلكترون فى اى من هذين المدارين لم يعد يمتلك شيئاً من وحدات العزم الزاوى المدارى اى لا يسهم بشئ نحو العزم الزاوى المدارى حول الاحداثى z ويقال إسهام الإلكترون فى اى من هذين المدارين نحو العزم المدارى أو نحو العزم المغناطيسى المدارى قد اخمد بواسطة المجال الليجاندى .

وبما أن الإلكترون فى مدار d_{z^2} لا يمتلك عزمًا زاوياً مدارياً حول الاحداثى z ، لذا نستطيع ان نقول بان الكترونات e_g (فى مدارى dx^2-y^2, dz^2) لا تسهم بشئ نحو عزم المدار .

أما مدارى d_{yz}, d_{xz} فى المعقدات الثمانية السطوح وكذلك فى المعقدات الرباعية السطوح فيبقيان متكافئين من حيث الدوران والطاقة، والالكترون فى اى من هذين المدارين لازال يسهم نحو العزم الزاوى المدارى بمقدار $1(h/2\pi) \pm$ وحدة .

ونستطيع الآن أن نخمن وبسهولة ما هى معقدات d^n التى يخمد فيها العزم المغناطيسى المدارى كلياً وجزئياً .

أولا : المعقدات الثمانية السطوح :

(أ) يعاني العزم المغناطيسي المداري اخمادا في المعقدات ذات البرم المنخفض $d^7(t_{2g}^6 e_g^1 {}^2E_g)$, $d^6(t_{2g}^6 {}^1A_{1g})$ وكذلك في المعقدات ذات البرم العالي $d^9(t_{2g}^6 e_g^3 {}^2E_g)$, $d^8(t_{2g}^6 e_g^2 {}^3A_{2g})$, $d^5(t_{2g}^3 e_g^2 {}^6A_{1g})$ وفي هذه الحالات بحسب العزم المغناطيسي باستعمال صيغة البرم فقط .

(ب) اما التراكيب الالكترونية الاخرى فتسهم نحو العزم المغناطيسي المداري بدرجات مختلفة وهي :

المعقدات ذات البرم المنخفض : $d^5(t_{2g}^5 {}^2E_{2g})$, $d^4(t_{2g}^4 {}^3T_{1g})$.

المعقدات ذات البرم العالي : $d^7(t_{2g}^5 e_g^2 {}^4T_{1g})$, $d^6(t_{2g}^4 e_g^2 {}^5T_{2g})$, $d^2(t_{2g}^2 {}^3T_{1g})$, $d^1(t_{2g}^1 {}^2T_{2g})$

كما ان الإسهام نحو العزم الزاوي المداري في هذه المعقدات يجب أن يؤدي الي عزم مغناطيسي أقل من قيمه المحسوبة بصيغة البرم فقط وذلك في حالة وجود أقل من خمسة الكترونات d ، وأكبر من قيمته المحسوبة بصيغة البرم فقط وذلك في حالة وجود أكثر من خمسة الكترونات d ، بحسب العزم المغناطيسي لهذه المعقدات باستعمال العلاقة :

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

ويبين الجدول التالي العزوم المغناطيسية التجريبية وكذلك المحسوبة بصيغة البرم فقط وبصيغة البرم والمدار للتراكيب المختلفة .

العزم المغناطيسية لبعض أيونات العناصر الانتقالية

أمثلة	M_{eff}	μ_{S+L}	μ_S	رمز حالة السكون	L	S	التركيب الالكتروني
Ti^{3+}	1.7-1.8	3.00	1.73	2D	2	112	d^1
V^{3+}	2.8	4.47	2.83	3F	3	1	d^2
Cr^{3+}	3.8	5.40	3.87	4F	3	3/2	d^3
Mn^{3+}	4.9	5.49	4.90	5D	2	2	d^4
Fe^{3+}	5.9	5.92	5.92	6S	0	5/2	d^5
Fe^{2+}	5.0-5.4	5.94	4.90	5D	2	2	d^6
Co^{2+}	4.1-5.2	5.20	3.87	4F	3	3/2	d^7
Ni^{2+}	2.8-4.0	4.47	2.83	3F	3	1	d^8
Cu^{2+}	1.7-2.2	3.00	1.73	2D	2	112	d^9

ثانياً : المعقدات الرباعية السطوح :

(أ) يعاني العزم المغناطيسي المداري اخماداً في المعقدات ذات البرم المنخفض $d^4(e^4 \ ^1A_1)$, $d^3(e^3 \ ^2E)$ وكذلك في المعقدات ذات البرم العالي $d^7(e^4t_2^3 \ ^4A_2)$, $d^6(e^3t_2^3 \ ^5E)$ $d^5(e^2t_2^3 \ ^3A_1)$, $d^2(e_g^2 \ ^3A_2)$, $d^1(e^1 \ ^2E)$ وفي هذه الحالات يحسب العزم المغناطيسي باستعمال صيغة البرم فقط .

(ب) اما التراكيب الالكترونية الأخرى فتسهم نحو العزم المغناطيسي المداري بدرجات مختلفة وهي :

المعقدات ذات البرم المنخفض : $d^4(e^3t_2^1 \ ^3T_1)$, $d^5(e^3t_2^2 \ ^4T_2)$.
 $d^6(e^4t_2^2 \ ^3T_1)$, $d^5(e^4t_2^1 \ ^2T_2)$.

المعقدات ذات البرم العالي : $d^3(e^2t_2^5 \ ^2T_1)$ ، $d^4(e^2t_2^2 \ ^5T_2)$ ،
 $d^9(e^4t_2^5 \ ^2T_1)$ ، $d^8(e^4t_2^4 \ ^3T_1)$

ويلاحظ مما تقدم ان المعقدات التى توصف حالات
 سكونها بالرموز T_{2g} , T_{1g} (معقدات ثمانية السطوح) T_2 , T_1 (معقدات
 رباعية السطوح) تعطى عزوما مغناطيسية تشذ عن تلك العزوم المحسوبة
 من صبغة البرم فقط .

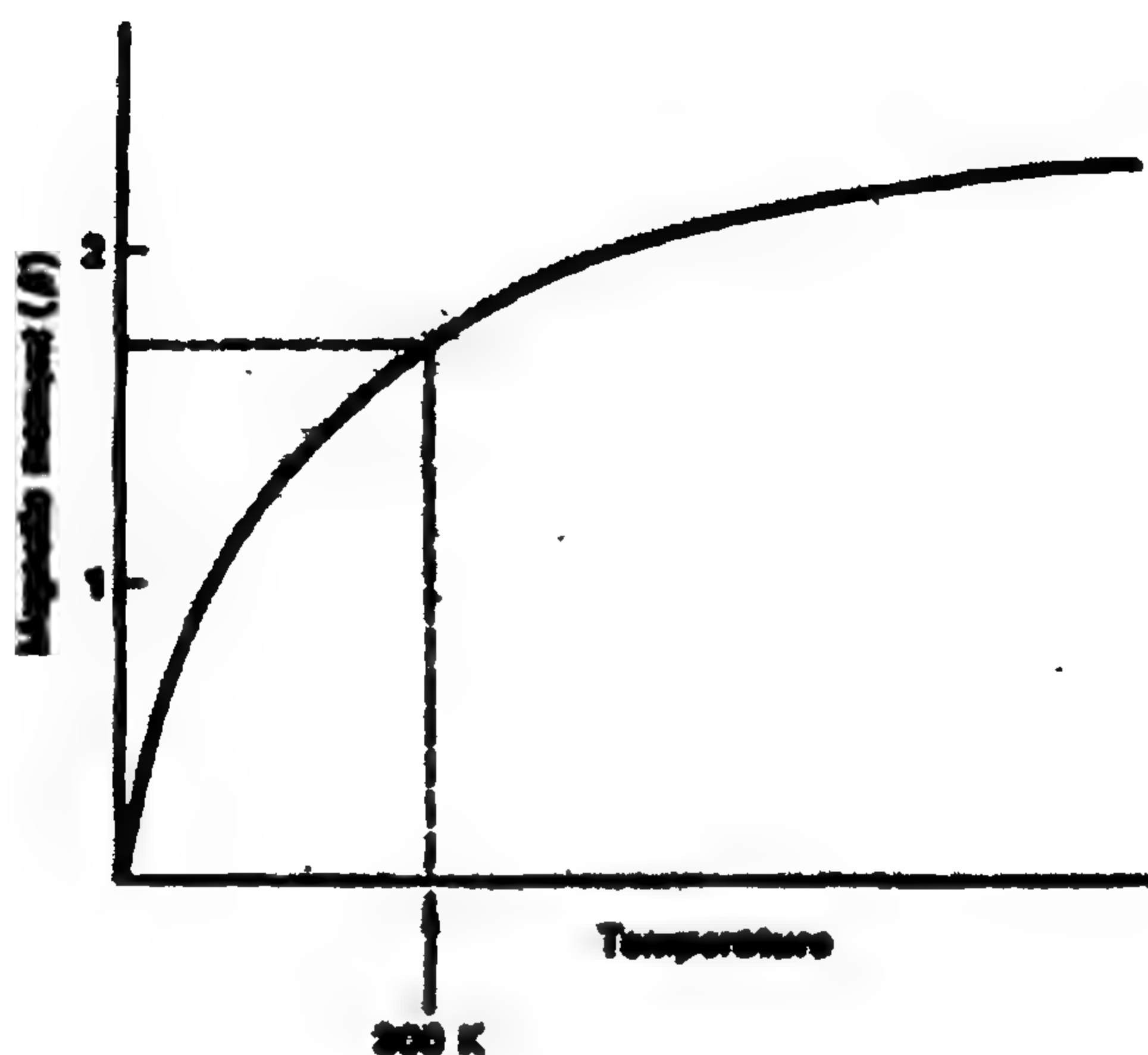
أما المعقدات التى تتصف حالات سكونها بالرموز E_g, A_{2g}, A_{1g}
 (معقدات ثمانية السطوح) E, A_2, A_1 (معقدات رباعية السطوح) فانها
 تعطى عزوما مغناطيسية مقاربة لتلك المحسوبة من صبغة البرم فقط.

اى أن العزم الزاوى المدارى يخمد فيها الى درجة كبيرة بواسطة
 المجال الليجاندى . اما الفروق الصغيرة الملاحظة هنا فتعلل اضافة الى ما
 سبق ذكره بوجود بعض الاسهام الصغير نحو العزم الزاوى المدارى سببه
 إزالة انحلال أخرى بتأثير بان - تيلر.

وهذا ما نجده فى معقدات $Cu^{2+}, Cr^{2+}, Ti^{3+}$ أو سببه حصول
 انحراف فى المدارات نتيجة تسليط المجال المغناطيسى الخارجى (يعرف هذا
 بتأثير زيمان ذى المرتبة الثانية) (second order Zeemann effect) مما
 يؤدى إلى حصول بارامغناطيسية طفيفة ، وهذا ما نجده فى معقدات d^6 ذات
 البرم المنخفض مثل $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$

وعلى الرغم مما ذكرناه عن المعقدات التى تتصف حالات سكونها
 بالرمز T ، هنالك بعض من هذه المعقدات تدعى بصورة جيدة للعزوم
 المغناطيسية المحسوبة من صبغة البرم فقط . وهذا ما نجده فى معقدات Ti^{3+}
 وتعانى العزوم المغناطيسية لهذه المعقدات تغيرات نتيجة لتغير درجة

الحرارة. وبالنسبة لمعقدات Ti^{3+} يحدث ان عزومها المغناطيسية . عند درجة حرارة معينة ، تتسجم بصورة جيدة مع صيغة البرم فقط . وعند خفض درجة الحرارة يتناقص العزم المغناطيسي ويصل في الاخر الى الصفر، كما مبين في الشكل التالي وبتعبير بسيط .



تغير العزم المغناطيسي مع درجة الحرارة لمعقد $d1$ الثماني السطوح

يفسر هذا السلوك بالقول أن ازدواج مركبة البرم مع مركبة المدار، الذي يصبح مهما عند درجات حرارية منخفضة يؤدي إلى إلغاء متبادل ما بين التأثير المغناطيسي الناتج عن حركة المدار والتأثير المغناطيسي الناتج عن حركة البرم.

كما إن شذوذ العزوم المغناطيسية عن القيم الحاصلة من صيغة البرم فقط ، يفيد أحيانا في تقرير الترتيب الفراغي للجائندات حول الذرة المركزية. والمثال على ذلك تزوده معقدات Ni^{2+} الرباعية السطوح

التي تمتلك عزوما مغناطيسية أعلى من المعقدات الثمانية السطوح .
وكذلك معقدات Co^{2+} الرباعية السطوح التي اذا ما قورنت
بالمعقدات الثمانية فهي تمتلك عزوما مغناطيسية اقرب في قيمها الى القيم
المحسوبة من صيغة البرم فقط .

المعقد	العزم المغناطيسي التجريبي	العزم المحسوب من صيغة البرم فقط
$CoCl_4^{2-}$	4.60 BM	3.87 B.M
$CoBr_4^{2-}$	4.72	
CoI_4^{2-}	4.88	
$[Co(SCN)_4]^{2-}$	4.40	
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	5.10	

وفي بعض الحالات حيث يستدعى حساب العزم المغناطيسي
أن يؤخذ ازواج برم - مدار بنظر الاعتبار تستعمل
العلاقة الآتية :

$$\mu = (1 - \frac{\lambda}{\Delta} \sqrt{4S(S+1)})$$

وهنا λ تمثل معامل ازواج برم - مدار ، و Δ هي طاقة انفصال
المجال الليجاندي . يعطي الجدول التالي القيم المناسبة للمعامل λ للأيونات
في حالتي التناسق السداسي والتناسق الرباعي :

قيم المعامل λ للأيونات في حالتَي التناسق المماسي والتناسق الرباعي

أيون الفلز	التناظر	λ (Cm ⁻¹)
V⁴⁺	Td	500
V²⁺	Oh	228
Cr³⁺	Oh	368
Cr²⁺	Oh	116
Mn⁴⁺	Oh	552
Mn³⁺	Oh	178
Fe²⁺	Td	-200
Co²⁺	Td	-688
Co²⁺	Oh	-1030
Ni²⁺	Oh	-1260
Cu²⁺	Oh	-1660

" الأسئلة "

1- اعتماداً علي البيانات الواردة أدناه ، احسب قيم B^1 ، Dq المناسبة .

العقد	γ_1	γ_2	γ_3
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8500	15400	26000
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10750	17500	28200
$[\text{Ni}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_6]^{2+}$	7728	12970	24038
$[\text{Ni}(\text{dma})_6]^{2+}$	7576	12738	23809

2- وجدت حزم الامتصاص الآتية في طيف أيون $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ و $\text{nm}264$ ، $\text{nm}310$ ، $\text{nm}378$ احسب قيمة كل من B^1 ، Dq .

3- يظهر طيف أيون $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ ثلاث حزم امتصاص عند ، 11000 ، 18500 ، 30000 سم⁻¹ احسب قيمة Δ_0 من أحد هذه الانتقالات واحسب تردد الانتقالين الآخرين .

4- ناقش العزوم المغناطيسية لأيون Mn^{2+} في المركبين $(2.\text{BB.M})\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ ، $(6.06\text{B.M})\text{K}_4[\text{Mn}(\text{NCS})_6].3\text{H}_2\text{O}$

5- بين أن العزم المغناطيسي (باعتبار صيغة البرم فقط) لأيون d^6 هو عادةً 4.90 أو $\text{BM } 0.0$ في مجال ثماني السطوح ، لكن 4.90 أو $\text{BM } 2.83$ في مجال رباعي السطوح .

6- معقدات الفلوريد لأيوني CuF_6^{3-} (بارامغناطيسي) AuF_4^- (دايامغناطيسي) . ناقش هذه الملاحظة .

- 7- يلاحظ أن العزوم المغناطيسية التجريبية لأيوني Cr^{2+} ، Mn^{3+} تميل لأن تكون أصغر من تلك المحسوبة بصيغة البرم فقط ، لكنها لأيونات Co^{2+} ، Fe^{2+} ، Ni^{2+} تميل لأن تكون أكبر من تلك المحسوبة بصيغة البرم فقط . لماذا ؟
- 8- العزم المغناطيسي المؤثر للمركب $\text{Ni}(\text{Pet}_3)_2\text{Cl}_2$ يساوي صفراً . ما هو تركيب هذا المركب .
- 9- العزم المغناطيسي المؤثر للمركب $\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{AsO})_2\text{Cl}_2$ يساوي 3.95 B.M . صف تركيبه .
- 10- فسر حقيقة إعطاء المركب CoF_6^{3-} نو البرم العالي حزمتي امتصاص فقط في المنطقة المرئية .
- 11- اقترح سبباً لحقيقة كون عدد من مركبات Co^{2+} الرباعية السطوح مستقرة ، في حين أن مركبات Ni^{2+} المماثلة ليست كذلك .

الباب السادس

ثبتت حالات التأكد للعناصر الانتقالية
من خلال التناسق

الباب السادس

ثبات حالات التأكسد للعناصر الانتقالية

من خلال التناسق

تعد الثبات النسبية للمركبات الكيميائية أحد أهم المفاهيم الكيميائية وأكثرها فائدة ، وأن نظرية التناسق تستطيع أن تفسر الثبات النسبية لكثير من المركبات المعقدة ونعلم أنه من خلال المشاركة بالالكترونات أو انتقالها تميل النواة في جزيئة معينة الي احاطة نفسها بتركيب الكتروني مستقر وتأمين شحنة كلية تساوي تقريباً شحنة هذه النواة .

ومع ذلك ، إن مصطلح " ثبات " مبهم وهو يستعمل بطرق مختلفة ويعمل بأساليب ومفاهيم مختلفة . قد يقصد بثبات مركب معين نحو التحليل المائي أو نحو التجزؤ الحراري أو نحو التأكسد أو الاختزال أو نحو أنواع أخرى من التفاعلات .

ولقد تبين ان بيروكسيد الهيدروجين ، غير مستقر نحو التجزؤ الي الماء والاكسجين لكنه مستقر جداً نحو التجزؤ الي الهيدروجين والأكسجين . ويهتم هذا الباب بالدرجة الأولى بمفهوم الثبات نحو التأكسد والاختزال ، بصورة خاصة بحالات التأكسد التي لا وجود لها مالم تكتسب ثبات من خلال التناسق وتكوين المركبات المعقدة

جهود التأكسد ودرجة الثبات :-

ان فكرة خسارة الالكترونات أو اكتسابها ترافق علي الدوام عمليتي التأكسد والاختزال علي التوالي . ان تطبيق هذه الفكرة يكون واضح المعالم

عند تكوين مركب أيوني ، كمركب كلوريد الصوديوم الناتج من تفاعل الصوديوم مع الكلور . يصاحب هذه الفكرة بعض الغموض عند محاولة تطبيقها علي تكوين المركبات التساهمية .

ويمكننا أن نتصور عملية تأكسد - اختزال بمثابة ازدياد أو نقصان في حالة التأكسد . وتقاس الميل المختلفة نحو ازدياد أو نقصان حالة التأكسد بصورة تجريبية ويعبر عنها بمثابة جهود تأكسد أنصاف التفاعلات

ويتأثر جهد التأكسد لأي نصف تفاعل زيادة أو نقصاناً عند تغير فعالية المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة من التفاعل . فعلي سبيل المثال ، يوصف جهد نصف التفاعل التالي :



بدلالة معادلة نيرنست

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}}$$

وإحدى طرق تغيير فعالية مادة متفاعلة أو ناتجة من التفاعل تتم عن طريق تناسق الأيون الفلزي قيد الدرس مع ليجاند معينة . ويتخذ التبدل الناتج في جهد التأكسد مقياساً كمياً لدرجة الثبات التي اكتسبتها حالة تأكسد معينة نسبة الي أيوني نصف التفاعل وفيما يلي أمثلة لهذه الظاهرة :

1- مزيج حديد (II) - حديد (III) :-

ان جهد تأكسد مزيج من كلوريد الحديد (II) وكلوريد الحديد (III) في محلول حامض الهيدروكلوريك يعتمد علي تركيز الحامض . ولقد وجد أن جهد التأكسد يتناقص بازدياد تركيز الحامض .

ويعبر عن تبدل جهد التأكسد بدلالة تبدل نسبة Fe(II) نتيجة لتناسق Fe(III) مع أيونات الكلوريد وتكوينه معقداً معها . ونلاحظ في الجدول التالي جهود تأكسد مزدوج حديد (II) - حديد (III) بوجود ليجاندات مختلفة .

تأثير التناسق علي جهد تأكسد حديد (II) - حديد (III)

جهد التأكسد (بوحدة فولت)	نصف التفاعل
- 0.771	$\text{Fe}^{++} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+++} + e$
- 0.36	$[\text{Fe(CN)}_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe(CN)}_6]^{3-} + e$
- 0.40	$\text{Fe}^{++} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-} + e$
- 0.60	$\text{Fe}^{++} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons [\text{Fe(PO}_4)_2]^- + e$

ويبدو من النتائج الموجودة في هذا الجدول ان ليكاند السيانو والفلور والفوسفات تكسب ايون Fe(III) ثبات ضد الاختزال. وهذه الثبات المكتسبة تزيد كثيراً عن الثبات التي يوفرها الماء (بوصفه ليجاند) لهذا الايون. ومن ملاحظة النتائج الموجودة في الجدول التالي :

جهد التأكسد (بوحدة فولت)	نصف التفاعل
- 0.771	$\text{Fe}^{++} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+++} + e$
- 1.10	$[\text{Fe(dipy)}_3]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe(dipy)}_3]^{3+} + e$
- 1.14	$[\text{Fe(o-phen)}_3]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe(o-phen)}_3]^{3+} + e$

يبدو ان ليجاند مثل دايبيريديل (dipy) او اوثرور - فينانثرولين (C-Phen) تزيد من ثبات حالة التأكسد Fe(II) ضد التأكسد .

2- مزدوج كوبلت (II) - كوبلت (III) :-

يتفاعل ايون Co(III) مع الماء محرراً الاوكسجين (يؤكسد الماء) ومن ناحية اخرى يعد ايون $[\text{Co(CN)}_6]^{4-}$ عاملاً مختزلاً قوياً جداً ويتأكسد من قبل الماء (يختزل الماء) بملاحظة تحرر الهيدروجين. يبين الجدول التالي تغير جهد تأكسد مزدوج $\text{Co(III)} - \text{Co(II)}$ بسبب التناسق.

جهد التأكسد (بوحدة فولت)	نصف التفاعل
- 1.82	$\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + e$
- 0.1	$[\text{Co(NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Co(NH}_3)_6]^{3+} + e$
+ 0.83	$[\text{Co(CN)}_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Co(CN)}_6]^{3-} + e$

كما ان ايون $[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$ الذي يفصل قليلاً علي ايون الهيدروجين في السلوك كعامل مؤكسد، يعد اضعف كثيراً في هذا السلوك من ايون Co(III) في المحلول المائي.

وثبت أنه اقوي كثيراً جداً في السلوك كعامل مؤكسد من ايون $[\text{Co(CN)}_6]^{3-}$ ولهذا السبب، اذا ما اريد لايون Co(III) ان يكون اكثر ثبات ضد الاختزال الي Co(II) يفضل تناسقه مع ايون CN^- علي تناسقه مع الامونيا او الماء .

3- مزدوج الخارصين (O) - الخارصين (II) :-

ان المعقدات التي يكونها أيون الخارصين مع ايون الهيدروكسيل تعد من اكثر مركبات الخارصين استقراراً. وتشير النتائج الموجودة في الجدول التالي ان الصفات الامفوتيرية للخارصين تؤدي الي ازدياد ثبات حالة التأكسد Zn (II) من خلال التناسق .

جهود تأكسد الخارصين

نصف التفاعل	جهد التاكسد (بوحدة فولت)
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	0.762
$\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$	1.245
$\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	1.216

البلاورغرافي - جهود انصاف الموجة :-

Polarography – Half – Wave Potentials :-

ان سهولة اختزال او اكسدة معقد ايوني معين عند قطب الزئبق المتقطر **dropping mercury lectrode** تختلف عن اختزال او اكسدة ايون الفلز في المحلول المائي. وجهود انصاف الموجة **half-wave potentials** الحادثة في التفاعلات العكسية لها مدلول ثرموداينميكي كبير ويمكن ربطها بعلاقة مع الجهود القياسية الاعتيادية .

فاذا تم انجاز اختزال معقد معين بصورة عكسية **reversibly** يمكن استغلال تغيرات جهد نصف الموجة لحساب ثوابت تحليل المعقد وعدد الليجاندات المنتاسقة مع ايون الفلز. ولقد كانت تقنيات البولارغرافي وما زالت ذات اهمية كبيرة في معرفة ثبات حالات التأكسد المختلفة من خلال التناسق وتكوين المركبات المعقدة .

1- معقدات النحاس :-

تختزل ايونات **Cu(II)** المتميئة مباشرة الي مملغم النحاس عند قطب الزئبق المتقطر، ويحصل علي موجة بولاجروافية واحدة بغياب الليجاندات

المعقدة . كما ان جهد نصف التفاعل $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu(Hg)}$ ذو قيمة موجبة اكبر من جهد نصف التفاعل $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu(Hg)}$ وان ايونات Cu(I) لا وجود لها عند الجهد الذي يتم فيه اختزال ايونات Cu(II) .

ولقد تمت دراسة المعقدات التي يكونها ايون Cu(II) (التركيز المولاري 5×10^{-4}) مع ليجاند كلاليسينات **glycinate** (ليجاند ثنائية السن $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ وتكتب اختصاراً **gly**) المستعملة بتركيز مولاري يتراوح بين 0.08 الي 0.1 وامكن التحقق من تكون المعقد $[\text{Cu(gly)}_2]$.

وتبين انه عندما يوجد هذا الليجاند بتركيز اعلي امكن التحقق من تكون المعقد المستقر $[\text{Cu(gly)}_3]^-$ وتحت ظروف pH والتركيز المستعملين لوحظ شمول الكتروليت في عملية الاختزال عند القطب مما يشير الي عدم ثبات معقدات Cu(I) المماثلة ولوحظ الاختزال بشمول الكتروليت لمعقدات اخري مثل $[\text{Cu(Pn)}_2]^{2+}$, $[\text{Cu(en)}_2]^{2+}$.

وايضاً توجد ليجاندات معينة تكسب حالة التأكسد Cu(I) ثبات وفي هذه الحالة ينحرف جهد نصف الموجة لنصف التفاعل $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu(Hg)}$ في الاتجاه السالب اكثر من نصف التفاعل $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ وبذلك يحصل علي موجتين مميزتين . والجدول التالي به قيم جهود الامونيا مع النحاس

جهود الاختزال البولوغرافي لمعقدات النحاس

نصف التفاعل	E° مقابل NCE
$[\text{Cu (NH}_3)_2]^+ + \text{Hg} + e \rightleftharpoons \text{Cu(Hg)} + 2\text{NH}_3$	- 0.522
$[\text{Cu (NH}_3)_4]^{2+} + \text{Hg} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu(Hg)} + 4\text{H}_3$	- 0.397
$[\text{Cu (NH}_3)_4]^{2+} + e \rightleftharpoons [\text{Cu(NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3$	-0.262

ويلاحظ أيضاً موجتان عند اختزال Cu(II) في محاليل امونياكية ولوحظ أيضاً نفس السلوك لمعقدات الثايوسيانات نو الكلوريد، والبيرين .

2- معقدات اوكزالات الحديد :-

ينحرف جهد نصف موجة ايون Fe(III) المتميى بوجود الاوكزالات نحو قيمة سالبة اكبر وذلك بسبب تكون المعقد $[\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (حالة التأكسد هنا Fe(II)) عندما يقع التركيز المولاري لايون Fe(III) بين 0.001 الي 0.002 وتركيز ايون الاوكزالات 0.15 مولاري. وعند التراكيز الاعلى لايون الاوكزالات يتكون المعقد $[\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ (حالة التأكسد هنا Fe(II)) .

3- معقدات الفناديوم :-

درست الخصائص البولارجرافية للفاديوم بغياب الليجانداات المعقدة وفي كلا المحلولين الحامضي والامونياكي وجد ان V(V) يعاني اختزالاً بمراحل اولها الي V(IV) ومن ثم الي V(II) .

وتجمعت معلومات عن وجود معقدات للفناديوم بحالات التأكسد $2+, 3+, 4+, 5+$ يتأثر تكوين معقدات الفناديوم بوجود ايونات OH^- ضمن الليجاند المعقدة، وذلك لان الفناديوم يميل للتناسق تفضيلاً مع الاوكسجين .

وهذا ما تؤكده الملاحظة الاتية: يحتوي ايون التارتارات tartrate علي مجموعتي OH^- متجاورتين وهو بذلك يكون معقدات مع الفناديوم اكثر استقراراً من تلك التي يكونها ايون السترات citrate المحتوي علي مجموعة OH^- واحدة فقط :

وفي المحلول القاعدي يستبدل هيدروجين مجاميع OH^- بكمية مكافئة من ايون الفلز. وقد بينت جهود انصاف الموجة ان ايون

الاوكرالات ،الذي لا يحتوي علي مجموعات OH^- ،يعطي اقل المعقدات استقراراً مع الفناديوم .

ثبات حالات تأكسد غير معتادة من خلال التناسق :-

يعد موضوع ثبات حالات التأكسد من خلال التناسق مفيداً بدرجة خاصة في معرفة ثبات حالات التأكسد غير العادية لبعض العناصر وان طرق تمييز حالات التأكسد غير العادية تشمل استعمال البيانات التحليلية،والخصائص الكيميائية وقياسات الحساسية المغناطيسية ودراسات الاشعة السينية وغيرها من الطرق الاخرى .

1- النحاس (I) والنحاس (III) :-

تكتسب حالة التأكسد Cu(I) ثبات من خلال التناسق مع الثايويوريا (tu) حتي في حالة استعمال Cu(II) كمادة مفاعلة. وبطريقة مشابهة يتفاعل اثلين ثايويوريا (etu) مع Cu(II) مكوناً معقداً للنحاس (I) صيغته $[\text{Cu(etu)}_4]\text{NO}_3$.

وتعد معقدات Cu(I) مع ايون السيانييد من بين اكثر السسيانييدات استقراراً. وفي هذه المعقدات يتبني ايون Cu(I) عدد التناسق 4 كما في المركب $[\text{Cu(CN)}_4]^{3-}$ ويكون النحاس (I) مركبات بوليمرية مستقرة مع الفوسفات والارسينات المعوضة بمجاميع الكيل .

والمركب $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$ (حالة التأكسد $3+$) الذي يحضر من تفاعل مزيج من كلوريد البوتاسيوم وكلوريد النحاس (II) مع الفلور عند درجة حرارة 250 مئوية، يتجزأ بواسطة الماء .

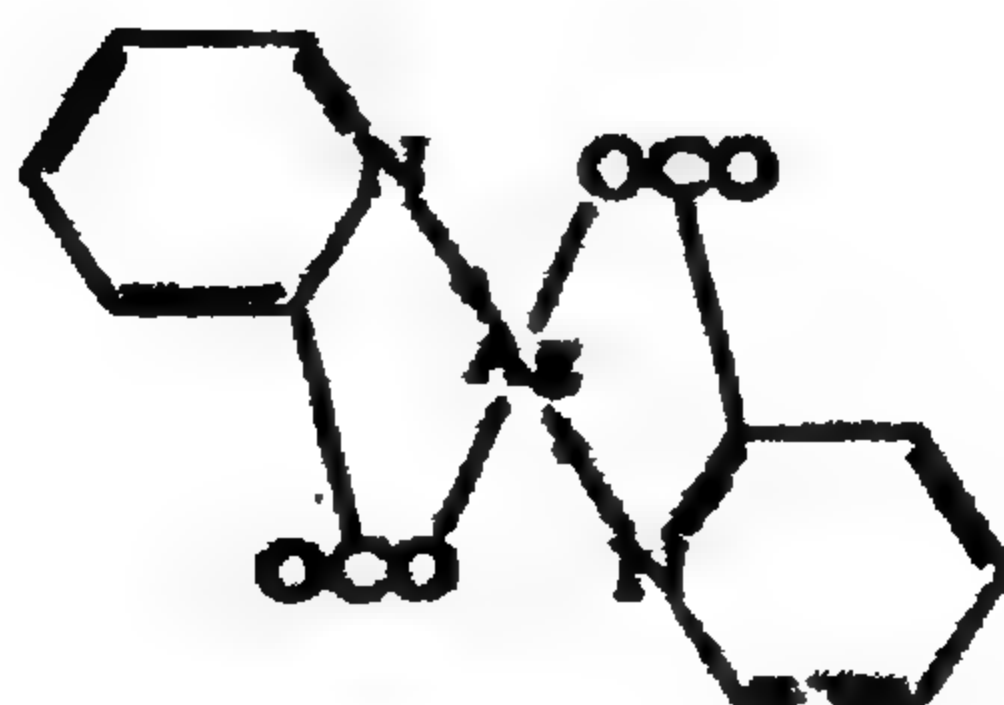
وقد حضرت مركبات للنحاس (III) اكثر استقراراً عن طريق اكسدة مزيج من ملح النحاس (II) والبرايودات **periodate** بواسطة بيروكسي سلفات والمركب الناتج صيغته $[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$. والمركب المماثل مع التيلورات **tellurate** صيغته $[\text{Cu}(\text{TeO}_6)_2]^{9-}$ وبحالة التأكسد +3 يكون النحاس اوكسيداً صيغته KCuO_2

2- الفضة (II) والفضة (III) :-

تم بصورة واضحة تشخيص حالة التأكسد Ag(II) فقد وجد انها تكون مركبين مستقرين مع البيريدين صيغتهما $[\text{Ag(Py)}_3]^{2+}$, $[\text{Ag(Py)}_4]\text{S}_2\text{O}_8$.

كما امكن تحضير المركب $[\text{Ag(dipy)}_2]^{++}$ باكسدة Ag(I) مع نترات سيريوم امونيوم في محلول حامض النايتريك. وهذا المركب ذو ثبات كبيرة بحيث ان ثابت تحلله يساوي 2.5×10^{-19} .

وتكون الفضة (II) مركبات بسيطة منها AgO وهو مركب صلب ذو لون اسود. والمركب AgF_2 يعد عاملاً مؤكسداً خارقاً يحضر بتأثير لافلور علي الفضة او احد املاحها عند درجة حرارة 450 مئوية. يكون Ag(II) مع البيكولين مركباً ذا شكل مربع مستو .



والعزم المغناطيسي لهذا المركب ومركبات Ag(II) مع البيريدين ينسجم مع وجود الكترون منفرد واحد .

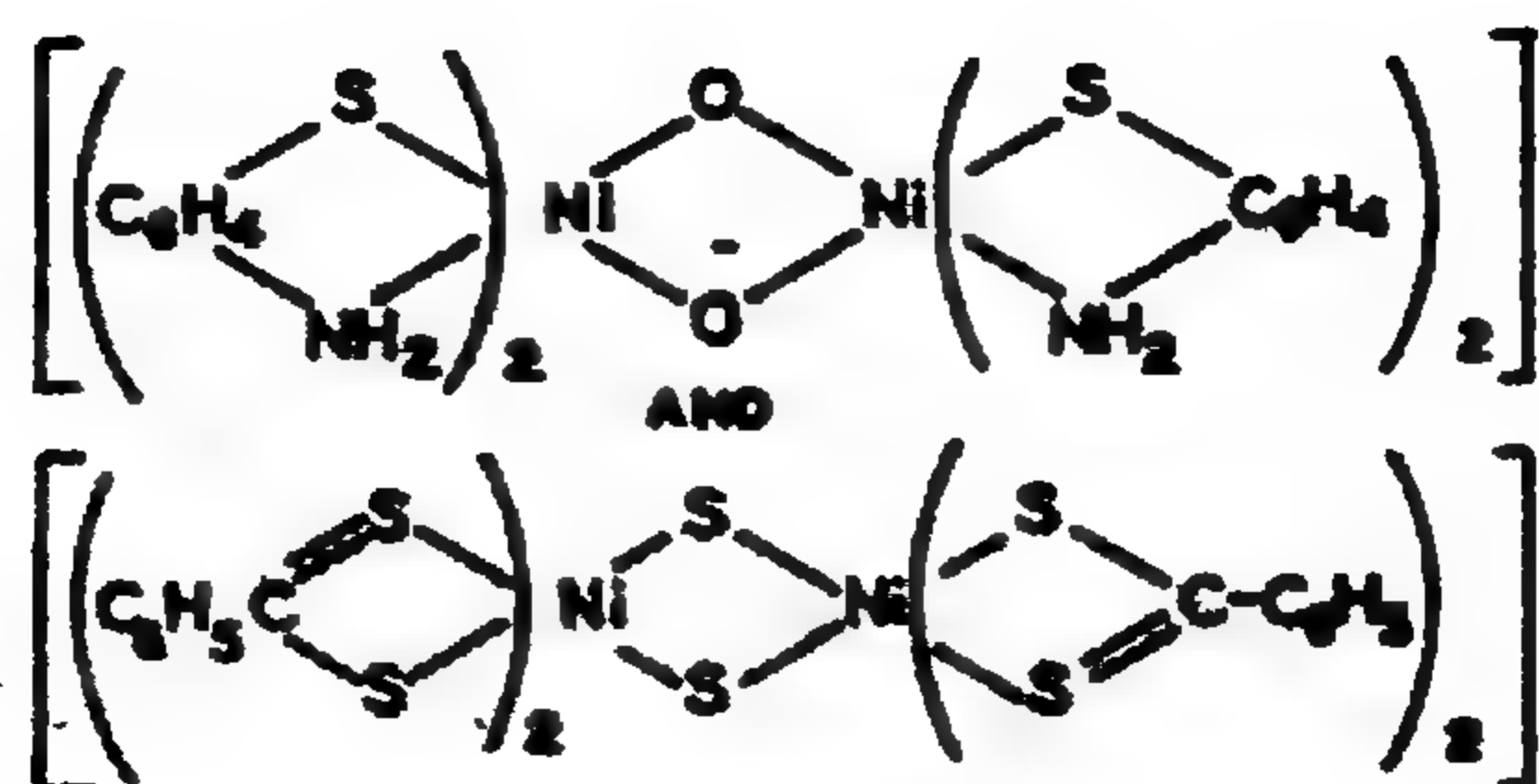
وعند اكسدة نترات الفضة (I) في محيط قاعدي بواسطة بوتاسيوم بيروكسي سلفات بوجود ليجاند معقدة مثل بيرايدونات او تيلورات تتكون املاح معقدة للفضة (III) تتخذ الصيغ : $K_6H[Ag(IO_6)_2]KOH.8H_2O$, $K_6H[Ag (IO_6)_2]10H_2O$, $K_7[Ag(IO_6)_2]KOH.8H_2O$ وهي مركبات صلبة صفراء . وتدل الدراسات المغناطيسية انها مركبات دايا مغناطيسية .

3- النيكل (O) والنيكل (I) والنيكل (IV) :-

عند دراسة الاختزال لاملاح النيكل في سائل الامونيا امكن فصل مركب للنيكل في حالة التأكسد +1 صيغته $K_2[Ni(CN)_3]$ وتفاعل هذا المركب مع زيادة من الفلز القلوي ليعطي المركب $K_4[Ni(CN)_4]$ حيث حالة التأكسد للنيكل تساوي صفراً .

ولقد اثبتت دراسة الاشعة السينية ان المركب $K_2[Ni(CN)_3]$ يوجد بشكل دايمر صيغته $K_4Ni_2(CN)_6$ يحتوي علي مجموعتي CN^- جسرتين، وهو مركب دايا مغناطيسي، اما صيغته الاحادية فتحتوي علي عدد مفرد من الالكترونات والمركب في هذه الصيغة بارا مغناطيسي.

ولحالة التأكسد +4 تعرف للنيكل بضعة مركبات منها $K_2[NiF_6]$ تم اثباتها بواسطة الدراسات المغناطيسية. وتعرف للنيكل ايضاً مركبات صيغتها مذكورة فيمت يلي. واوكسيد النيكل (IV) معروف بقوته الخارقة كعامل مؤكسد، فهو يستطيع في الوسط الحامضي ان يؤكسد المنغنيز (II) الي البرمنجنات .



ويعرف للنیکل في حالة التأكسد +3 المركب $\text{Ni(Pet}_3)_2\text{Br}_3$ وهو ذو صفات بارامغناطيسية ويتخذ شكل الهرم المربعي .

4- الكوبلت :-

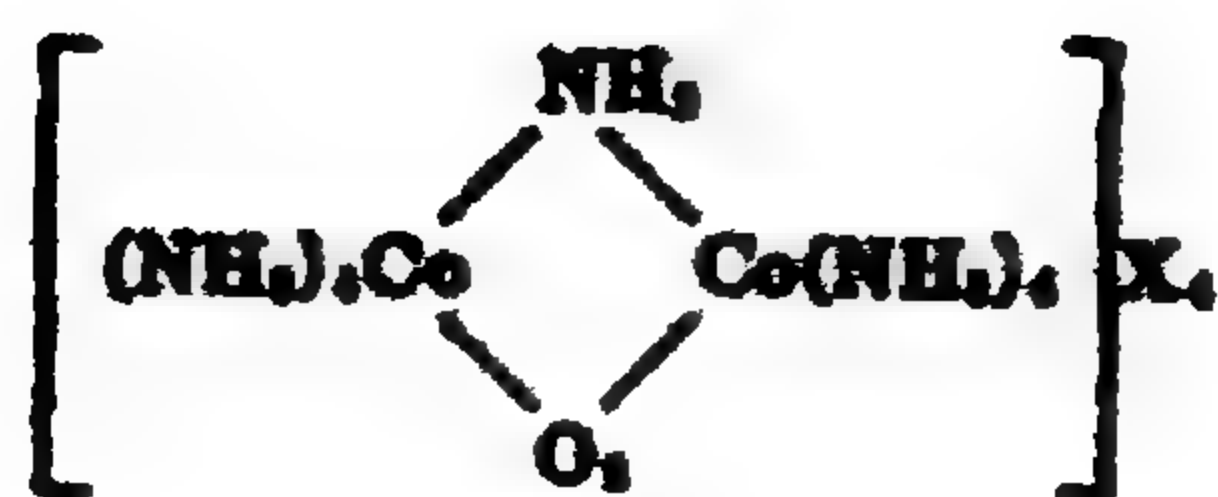
يعرف للكوبلت عدد من حالات التأكسد غير العادية . فطلي سبيل المثال، يؤدي التفاعل الآتي الي مركب يحتوي علي الكوبلت بكلتا حالتي التأكسد +1 و -1



ويمكن ايضاً تحضير المركب $\text{K}_2[\text{Co(CN)}_3\text{CO}]$ لحالة التأكسد +1 من تفاعل ملح الكوبلت (II) مع اول اوكسيد الكربون في محلول قاعدي قوي وبوجود سيانيد البوتاسيوم .



ويعرف للكوبلت عدد من المركبات المتعددة النواة . وهي مركبات مستقرة حضرت اولاً من قبل ويرنر تحتوي علي أيون البيروكسيد O_2^{2-} بمثابة مجموعة جسرية . وقد اشارت الدراسات التحليلية علي احتواء هذه المركبات علي الكوبلت بكلتا حالتي التأكسد +3 ، +4 ومن الصيغ المعطاة لهذه المركبات هي الصيغة المذكورة فيما يلي :



بعض العوامل التي تسهم نحو ثبات حالات الأكسدة من خلال التناسق:

ان العوامل التي تسهم نحو ثبات حالات الأكسدة كثيرة جداً وتسودها علاقات متداخلة. الا اننا هنا نستطيع ان نخرج ببعض الاستنتاجات اخذين في الاعتبار عوامل ثلاثة فقط وهي طبيعة الليجاند المتناسقة وطبيعة ايون الفلز المركزي وطبيعة الرابطة فلز - ليكاند .

1- طبيعة الليجاند المتناسقة :-

(أ) المبول الاختزالية :-

ان المركبات المعقدة الناتجة من تفاعل ايونات فلزية مع ليجاندات غير مشبعة، كما في معقدات فلز - اوليفين، تميل لزيادة استقرار حالات الأكسدة المنخفضة لايون للفلز المركزي.

ولقد حضرت مركبات مستقرة بواسطة تفاعل بوتاسيوم رباعي كلورو بلاتينات (II) مع كحولات غير مشبعة او احماض او الديهايدات و كيتونات. كما ان الثبات الاستثنائية التي تتمتع بها معقدات Cr(II) مع ثنائي هايدرازين dihydrazine تفسر بواسطة المزايا الاختزالية لليجاند المتناسقة .

(ب) العوامل الفراغية :-

يتفاعل دايپيريديل dipyridyl - (dipy) مع Fe(II) ليكون المعقد المستقر ذا اللون الشديد $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{++}$ غير ان ادخال

معوضات معينة في الحلقة الاروماتية يؤدي الي خفض ملحوظ في قابلية تناسق الليجاند .

ووجد ان ليجاند دايريديل المعوضة بجزئية كوينولين بسبب كبر حجمها لم تستطع ان تناسق مع الحديد (II) ومعني ذلك ان الليجاندات الكبيرة تمنع احيانا ايون الفلز من تحقيق عدد تناقصه الاقصى،وقد تؤدي الي بني هندسية مجهدة او تختلف عما هو متوقع لها .

(ج) الكليتيّة :-

ان بعض الليجاندات المعقدة تميل لاشغال موقعي تناسق اكثر من ميلها لاشغال موقع واحد.ومثل هذه الليجاندات التي تسمى ليجاندات كليتيّة تكون معقدات ذات ثبات متزايدة .

واكثر المعقدات ثبات هي تلك المحتوية علي حلقات كليتيّة خماسية او سداسية. .يوضح الجدول التالي تأثير الكليتيّة من خلال مقارنة ثوابت تحليل المعقدات الكليتيّة للكاديوم مع النعقد الاميني لنفس العنصر .

التأثير الكليتي علي ثبات معقدات الكاديوم

المعقد	ثابت التحلل
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	3.3×10^{-7}
$[\text{Cd}(\text{en})_3]^{2+}$	6.7×10^{-13}
$[\text{Cd}(\text{pn})_3]^{2+}$	5.4×10^{-13}
$[\text{Cd}(\text{dien})_2]^{2+}$	7.6×10^{-15}

وأبسط تفسير للثبات المتزايدة الناتجة عن التأثير الكيليني هو انه في حالة كسر احدي رابطتي ليجاند - فلز ستبقى الرابطة الثانية (الليجاند - الكليتيّة) قريبة من الفلز الي ان يتم اصلاح الرابطة المكسورة وهذه ظاهرة لا توجد بين ليجاند غير كيليتية وفلز.

2- طبيعة ايون الفلز المركزي :-

(أ) الكهروسالبية :-

عموماً يحبذ التناسق من قبل أيون صغير ذي شحنة عالية. ويعد تناسق أيون فلزي معين مع عنصر معين دالة لكهروسالبية العنصر فمثلاً نجد ان ايوناتا العناصر Zn, Be, Al تتناسق بشدة مع الليجاندات خلال الاوكسجين .

بينما نجد ان ايونات عناصر Ni, Co, Cr تفضل التناسق مع الليجاندات الواهة من خلال النيتروجين. ومن ناحية اخرى نجد ايونات فلزية كالفضة والزنبق والبلاطين تفضل التناسق مع ليجاندات واهبة من خلال ذرة الكبريت او ذرة الهالوجين .

(ب) عدد التناسق :-

عندما يحقق ايون فلزي معين عدد تناسقه الاقصى من خلال تكوين مركب معقد مع ليجاند معينة، يعد هذا المركب المعقد الذي يكونه نفس ايون الفلز مع عدد اقل من الليجاندات .

ولكن لماذا لا يستطيع ايون فلزي معين ان يحقق عدد تناسقه الاقصى، فتلك مسألة تتعلق بعوامل متعددة، واحد من هذه العوامل هو حجم الليجاند نسبة الي حجم أيون الفلز .

(جـ) توفر المدارات لغرض تكوين الروابط :-

تحتوي اغلفة التكافؤ للعناصر الانتقالية علي مدارات d التي تقارن طاقتها مع طاقة مدارات p,s لنفس غلاف التكافؤ. وتعد مدارات d ذات اهمية بالغة في تكوين الروابط مع الليجاندات. ولهذا السبب تتكون المعقدات في حالة امتلاك أيون الفلز الانتقالي علي مدارات d غير الممتلئة كلياً .

3- طبيعة الرابطة فلز- ليجاند :-

(أ) العدد الذري الفعال :-

تبين ان ثبات المركبات المعقدة ترجع في بعض الاحيان المعقدة الي بلوغ ايون الفلز المركزي عدداً من الالكترونات يساوي او يساوي تقريباً عدد الالكترونات ذرة الغاز النادر الذي يليه في نفس الدورة من الجدول الدوري .

ويوصف هذا العدد من الالكترونات بمثابة العدد الذري الفعال **effective atomic number** ويكتب اختصاراً **EAN** او قاعدة الثمانية عشر الكتروناً لايون الفلز المركزي. وهكذا يبدو ان استقرارية مركبات معقدة مثل $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ ، $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ و $Mo(CO)_6$ و $Ni(CO)_4$ تعزي الي تركيب الغاز النادر لذراتها المركزية .

ويلاحظ ان ايون **Fe(II)** في المركب $[Fe(CN)_6]^{4-}$ يمتلك 36 الكتروناً وهو التركيب الالكتروني لذرة الغاز النادر **Kr** ، لكن ايون **Fe(III)** في المركب $[Fe(CN)_6]^{3-}$ يمتلك 35 الكتروناً فقط .

وقاعدة العدد الذري الفعال تعزو عدم ثبات المركب الثاني مقارنة بالمركب الاول الي عوزه الالكتروني. وبطريقة مماثلة تفسر الثبات الكبيرة للمركب $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]\text{Br}_2$ التي تزيد عن ثبات المركب $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$.

وعلي الرغم من ان تفسير الثبات النسبية عل اساس قاعدة العدد الذري الفعال يبدو مقبولا ، الا ان هذه القاعدة لا تتخذ لوحدها اساساً لصدور القرار. ومع ذلك فهي تطبق بصورة ناجحة علي عدد قليل من المركبات مثل مركبات الكربونيل ومركبات النتروزيل .

(ب) تهجين المدارات :-

ان مبدأ تهجين المدارات يفسر بصورة جيدة القوي النسبية للروابط التي تكونها العناصر مع الليجاندات ، والبنية الجزيئية، والسلوك المغناطيسي للمركبات المعقدة. فالرابطة الاقوي تتسم بتشابك **Overlap** فعال بين مدارين نريين او هجينين يتصفان بطاقة متشابهة ويتناظر متشابه .

"الاسئلة"

1- استعمل قاعدة العدد الذري الفعال لتحمين الثبات النسبية لكل زوج من المركبات الآتية .



ملاحظة : تعد مجموعة NO واهبة لثلاثة إلكترونات .

2- ما هي حالة تأكسد Cr في المركبين الآتين وما هو سبب استقرارها ؟



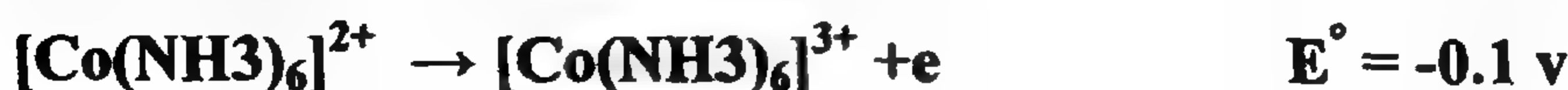
3- علل تكون المركب $K_2[CrCl_6]$ عند فلورة محلول يحتوي على KCl $CrCl_3$.

4- اختر وسيلة (الفصلان الرابع والخامس) تبرر بواسطتها وجود المركبات



5- علل تكون المركب $K_3[CuCl_6]$ عند فلورة محلول يحتوي على $CuCl_2$ KCl .

6- لديك جهود التأكسد الآتية :



رتب الليجاندات حسب تسلسل ميلها لجعل حالة تأكسد الكوبلت +3 مستقرة. اشرح ما اذا كان ايون السيانيد يميل عادة لجعل حالات التأكسد العليا او حالات التأكسد المنخفضة مستقرة .

الباب السابع
حركية وميكانيكية تفاعلات معقدات
العناصر الانتقالية

الباب السابع

حركية وميكانيكية تفاعلات معقدات

العناصر الانتقالية

تفاعلات التعويض للمعقدات الثمانية السطوح :

الفعالية Lability :

تتغير معدلات سرعة استبدال ليجاندات المعقدات السداسية التناسق بليجاندات أخرى بمدى واسع للغاية - من معدلات سرعة عالية جداً ($k \approx 10^{-9} \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ عند درجة حرارة الغرفة) إلى معدلات سرعة منخفضة جداً (عند درجة حرارة الغرفة $k \approx 10^{-9} \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$) .

ونلاحظ أن ثابت معدل السرعة الذي يساوي حرارة الغرفة $10^{-9} \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ يتفق مع عمر نصف مقداره 10^{-9}S بإستعمال تركيز مولاري من المواد المتفاعلة ، $k = 10^{-9} \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$ يتفق مع عمر نصف مقداره حوالي ثلاثين عاماً عند نفس الشروط .

والمعقد $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ هو مثال لمعقد خامل نسبياً أو لمعقد بطيء التفاعل . وبالرغم أن القوة الدافعة الترموديناميكية للتفاعل الآتي كبيرة ،



فأنه يجب تسخين المعقد في حامض الهيدروكلوريك 6 مولاري ولعدة ساعات لغرض الحصول على كمية قابله للإبراك من معقد الكلورد .

كما إن المعقد $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ ، من الناحية الأخرى فعال أو سريع التفاعل . فعندما يضاف محلول يحتوي على هذا الفصيل الأزرق اللون إلى حامض الهيدروكلوريك المركز ، يتحول المحلول إلى اللون الأخضر بسرعة تقدر بسرعة مزج المحاليل



والكيميائي الذي يرغب بتخليق معقد ثماني السطوح يجب أن تكون لديه فكرة معينة عن فعالية المعقد لكي يختار الظروف التجريبية المناسبة للتخليق .

وحين يراد تحضير أيسومر هندسي أو ضوئي معين من الضروري أن يكون معدل سرعة الأيسومره أو الراسيمييه بطيئاً بما يكفي لفصل الأيسومر النقي. ومن الواضح أن أية تعميمات أو قواعد يمكن استعمالها في تخمين الفعاليات النسبية للمعقدات تعد مهمة .

يؤثر حجم الذرة المركزية بالسهولة التي يمكن بواسطتها إزاحة الليجاندات . فكلما كانت الذرة المركزية أصغر مع بقاء بقية العوامل متساوية كلما تكون الليجاندات أشد ارتباطاً ويكون المعقد أكثر خمولاً .

وهكذا فإن ثوابت معدل سرعة تبادل المذيب وجزيئات الماء المتناسقة للأيونات المائية $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ و $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ و $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ تساوي 10^5 ، 2×10^8 ، $4 \times 10^8 \text{ S}^{-1}$ على التوالي عند درجة حرارة 25 مئوية . وشحنة الذرة المركزية هي الأخرى مهمة ، فكلما كانت الشحنة أعلى كلما يكون المعقد أكثر خمولاً. ويمكن رؤية هذا التأثير في ثوابت سرعة تبادل الماء للأيونات المائية الآتية :

$$\begin{cases} \text{Na(H}_2\text{O)}_6^+(\kappa \approx 8 \times 10^9 \text{s}^{-1}; r_{\text{Na}^+} = 0.95 \text{ \AA}) \\ \text{Ca(H}_2\text{O)}_6^{2+}(\kappa \approx 2 \times 10^8 \text{s}^{-1}; r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.99 \text{ \AA}) \end{cases}$$

وكذلك :

$$\begin{cases} \text{Mg(H}_2\text{O)}_6^{2+}(\kappa \approx 10^5 \text{s}^{-1}; r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.65 \text{ \AA}) \\ \text{Ga(H}_2\text{O)}_6^{3+}(\kappa \approx 10^3 \text{s}^{-1}; r_{\text{Ga}^{3+}} = 0.62 \text{ \AA}) \end{cases}$$

ويمكن رؤية محصلة تأثير تغير الحجم والشحنة كلياً وذلك في التناقص الملحوظ في الفعالية في سلسلة المعقدات AlF_6^{3-} , SiF_6^{4-} , PF_6^- , SF_6 . كما أن إضافة قاعدة إلى محلول AlF_6^{3-} تسبب الترسيب الآلي لمركب Al(OH)_3 ، في حين أن SF_6 لا يعاني تفاعلاً محسوساً باستعمال محاليل قاعدية مركزة ساخنة ولفترات زمنية طويلة .

ويمكن ربط درجة الفعالية أو الخمول لمعقد فلز إنتقالي بعلاقة مع تركيب إلكترونات d لأيون الفلز . وإذا احتوى معقد معين على إلكترونات في المدارات e_g^* نقيضة الترابط يتوقع أن يكون ارتباط الليجاندات ضعيفاً نسبياً وتسهل إزاحتها .

وإذا احتوى معقد معين على أحد مدارات t_{2g} شاغرة فإن الفصوص الأربعة لذلك المدار تتسجم مع الإتجاهات المتاحة لليجاند القادمة والتي تحاول إزاحة إحدى الليجاندات المتصلة ، لكي تقترب من المعقد بحصول تنافر كهروستاتيكي صغير نسبياً .

وبذلك نستنتج أن معقداً يحتوي على واحد أو أكثر من إلكترونات e_g^* أو يحتوي على أقل من ثلاثة إلكترونات d يجب أن يكون فعالاً نسبياً ، وإن معقداً يأتي تركيب إلكترونات آخر يجب أن يكون خاملاً نسبياً .

وفي الجدول التالي أمثلة لمعقدات ثمانية السطوح بجميع التراكيب الإلكترونية الممكنة وهي مدرجة ومصنعة بمثابة فعاله أو خاملة ، اعتماداً على ما إذا حصل تعويض الليجاند بأقل أو أكثر من دقيقة واحدة عند درجة حرارة الغرفة وباستعمال تراكيز مقدارها 0.1 مولاري للمركبات المتفاعلة .
وجميع البيانات الواردة تتسجم مع قاعدة توب البسيطة .

تصنيف حركي للمعقدات الثمانية السطوح

فعالة		
d ⁰	(يتم عل)	CaEDTA ²⁻ , Sc(H ₂ O) ₅ OH ²⁺ TiCl ₆ ²⁻
d ¹		Ti(H ₂ O) ₆ ³⁺ , VO(H ₂ O) ₅ ²⁺ , MoCl ₅ ²⁻
d ²		V(phen) ₃ ³⁺ , ReOCl ₅ ²⁻
d ⁴		Cr(H ₂ O) ₆ ²⁺
d ⁵		Mn(H ₂ O) ₆ ²⁺ , Fe(H ₂ O) ₄ Cl ₂ ⁺
d ⁶		Fe(H ₂ O) ₆ ²⁺
d ⁷		Co(NH ₃) ₆ ²⁺
d ⁸		Ni(en) ₃ ²⁺
d ⁹	Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂ ²⁺	
d ¹⁰	Ga(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻	
خاملة		
d ³	(يتم منخفض)	V(H ₂ O) ₆ ²⁺ , Cr(en) ₂ Cl ₂ ⁺
d ⁴		Cr(CN) ₆ ⁴⁻ , Mn(CN) ₆ ³⁻
d ⁵		Mn(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻
d ⁶		Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Co(en) ₂ (H ₂ O) ₂ ³⁻

ويمكن استعمال نظرية المجال البلوري الكهروستاتيكية لتخمين الفعاليات النسبية لمعقدات الفلزات الإنتقالية الثمانية السطوح وذلك عند معرفة أو افتراض تراكيب المعقدات المنشطة لتفاعلات التعويض .

والتغير في طاقة ثبات المجال البلوري عند الذهاب من المركب المعقد المتفاعل إلى المعقد المنشط يتفق مع إسهام المجال البلوري نحو طاقة تنشيط التفاعل .

وإذا افترض أن التفاعل يحصل بميكانيكية تتضمن الخطوة المقررة للمعدل فيها تحلاً واضحاً للمعقد الأصلي ، فعندما يكون افتراض تكون معقد منشط خماسي التناسق (هرم رباعي) أمراً مقبولاً .

إن إسهامات المجال البلوري نحو طاقة التنشيط المبنية على ذلك الافتراض معطاة في الجدول الأول لمعقدات ذات تراكيب إلكترونية مختلفة .

وإذا افترض أن التفاعل يحصل بميكانيكية تتضمن الخطوة المقررة للمعدل فيها اتحاد الليجاند المهاجمة مع المعقد الأصلي ، فعندها يكون افتراض تكون معقد منشط سباعي التناسق (ثنائي الهرم الخمسي) أمراً مقبولاً .

ويمكننا أن نبين الإسهامات المتوقعة للمجال البلوري نحو طاقة التنشيط معطاة في الجدول التالي :

طاقات ثبات المجال البلوري والإسهام نحو طاقة التنشيط
(بوحدة Δ^0) لميكانيكيات تحليله (ثماني السطوح - هرم مربعي)

الإسهام نحو E_a	هرم مربعي	ثماني السطوح	التركيب الإلكتروني
0	0	0	d^0
-0.057	0.457	0.400	d^1
-0.114	0.914	0.800	d^2
0.200	1.000	1.200	d^3
-0.314	0.914	0.600	d^4 (هرم عال)
0.143	1.457	1.600	d^4 (هرم منخفض)
0	0	0	d^5 (هرم عال)
0.086	1.914	2.000	d^5 (هرم منخفض)
-0.057	0.457	0.400	d^6 (هرم عال)
0.400	2.000	2.400	d^6 (هرم منخفض)
-0.114	0.914	0.800	d^7 (هرم عال)
-0.114	1.914	1.800	d^7 (هرم منخفض)
0.200	1.000	1.200	d^8
-0.314	0.914	0.600	d^9
0	0	0	d^{10}

طاقات ثبات المجال البلوري والإسهام نحو طاقات التنشيط (بوحدة Δ^0)
لميكانيكية اتحاد ثنائي السطوح - ثنائي الهرم الخمسي

الإسهام نحو E_a	ثنائي الهرم المخمسي	ثنائي السطوح	التركيب الإلكتروني
0	0	0	d^0
-0.128	0.528	0.400	d^1
-0.256	1.056	0.800	d^2
0.426	0.774	1.200	d^3
0.107	0.493	0.600	d^4 (برم عال)
0.298	1.302	1.600	d^4 (برم منخفض)
0	0	0	d^5 (برم عال)
0.170	1.830	2.000	d^5 (برم منخفض)
-0.128	0.528	0.400	d^6 (برم عال)
0.852	1.548	2.400	d^6 (برم منخفض)
-0.256	1.056	0.800	d^7 (برم عال)
0.534	1.266	1.800	d^7 (برم منخفض)
0.426	0.774	1.200	d^8
0.107	0.493	0.600	d^9
0	0	0	d^{10}

ومن الجدير ملاحظة أنه بالرغم من الافتراضات المختلفة المشمولة، فإن بيانات الجدول تتفق وصفيًا إلى حد كبير . وتشير كلتا مجموعتين بيانات المجال البلوري إن معقدات d^3 و d^8 ومعقدات d^6 ذات البرم المنخفض يجب أن تكون خاملة .

كما إن عدم الإتفاق الرئيسي بين نتائج المجال البلوري وتخمينات توب الوصفية هو في حالة معقدات d^8 التي تخمن أن تكون فعالة حسب قاعدة توب لكن أختبارات بيان المعدل الكمية بينت ، إلى حد ما ، إن كلا التخمينين صحيح .

وعلى الرغم من أن ثوابت المعدل للمركب $Ni(H_2O)_6^{2+}$ ليست منخفضة كما هي الحال في ثوابت المعدل المتفق للمركب $V(H_2O)_6^{2+}$ ذي التركيب الألكتروني d^3 ، إلا أنها على وجه التحديد أقل من ثوابت معدل جميع أيونات $+2$ الأخرى المدرجة .

الميكانيكيات :

يمكن استنتاج السمات العامة الآتية :

أولاً : بالنسبة لأيون معين في محلول مائي لا يتأثر معدل سرعة استبدال جزيئة ماء متناسقة بشدة بواسطة طبيعة الليجاند القادمة .

ثانياً : إن تفاعل استبدال الماء يكون دائماً أسرع من تفاعلات التعويض التي تتضمن ليجانداً أخرى .

وهذه النتائج تفترض أن التفاعلات تحصل بخطوتين ، تتضمن الخطوة الأولى تكوين معقد أيون مائي - ليجاند "كرة -

خارجية " ، والخطوة الثانية تتضمن تبادل جزيئة ماء متناسقة مع جزيئة متناسقة من خارج كرة التناسق



وعندما تقسم ثوابت المعدل الأجمالية (K_1K_2) على ثوابت تكوين معقد خارج كرة التناسق (K_1) فالنتائج الحاصلة للثابت k_2 تكون قريبة جداً من ثوابت المعدل المتفقة لتبادل الماء . وهذه النتيجة تبين أن تكوين المعقد المنشط في الخطوة الثانية المقررة للمعدل تتألف أساساً من كسر رابطة $M-OH_2$. والمجموعة المهاجمة تؤثر في k_2 بمقدار قليل جداً .

كما إن المجموعة المهاجمة ، في بعض تفاعلات التعويض ، لا تكون مشمولة في خطوة التحلل ويتكون نتيجة ذلك مركب وسطي خماسي التناسق . وتفاعلات أيون $Co(CN)_5H_2O^{2-}$ مع ليجاندات مختلفة هي أمثلة لهذه التفاعلات



والبيانات الحركية في حالة $X^- = Br^- , I^- , SCN^- , N_3^-$ تعطي للثابت K_1 نفس القيمة وهي $1.6 \times 10^{-3} s^{-1}$. وفي الواقع لقد حصل على نفس القيمة تقريباً لثابت معدل تفاعل تبادل الماء .

ولقد درست تفاعلات التحلل المائي القاعدي لمعقدات خماسي أمونيا كوبلت (III) بصورة شاملة



وهذه التفاعلات هي من الدرجة الأولى بالنسبة للمعقد ومن الدرجة الأولى بالنسبة لأيون الهيدروكسيد ، وقد يظن المرء بمعقولة ميكانيكية تتضمن مزدوجاً أيونياً بما يماثل التفاعلين (1) و (2) .

أو إزاحة ثنائية الجزيئ بسيطة يتم فيها دخول أيون الهيدروكسيد كرة التناسق أثناء مغادرة أيون X^- . لكن بيانات تجريبية شاملة بينت أن تفاعلات التحلل المائي القاعدي تحصل بواسطة الميكانيكية الآتية :



وفي هذه الميكانيكية تحدث الخطوة التحليلية والمقررة للمعدل بعد إزالة أحد البروتونات من إحدى جزيئات الأمونيا المتناسقة . وقد حصل على دليل قوي لهذه الميكانيكية وذلك من دراسات التحلل المائي بوجود أنيونات (Y^-) مختلفة . بينت هذه الدراسات أن أيونات $\text{Co(NH}_3)_5\text{Y}^{2+}$ تتكون إضافة إلى أيونات $\text{Co(NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$.

ونسبة الناتج $\text{Co(NH}_3)_5\text{Y}^{2+} / \text{Co(NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$ تبين اعتماداً قليلاً على المجموعة المغادرة X^- ، وهي لا تعتمد على تركيز OH^- ، لكنها تعتمد على تركيز Y^- وتتغير من إحدى ليجاندات Y^- إلى أخرى . والنتائج تشير بوضوح إلى مركب وسطي فعال في جميع التفاعلات .

ولقد قدمت المناقشات الآتية لغرض تبرير الميكانيكية . يستطيع أيون X^- أن يتحلل من المعقد الذي نزع منه البرتون بسهولة أكبر من

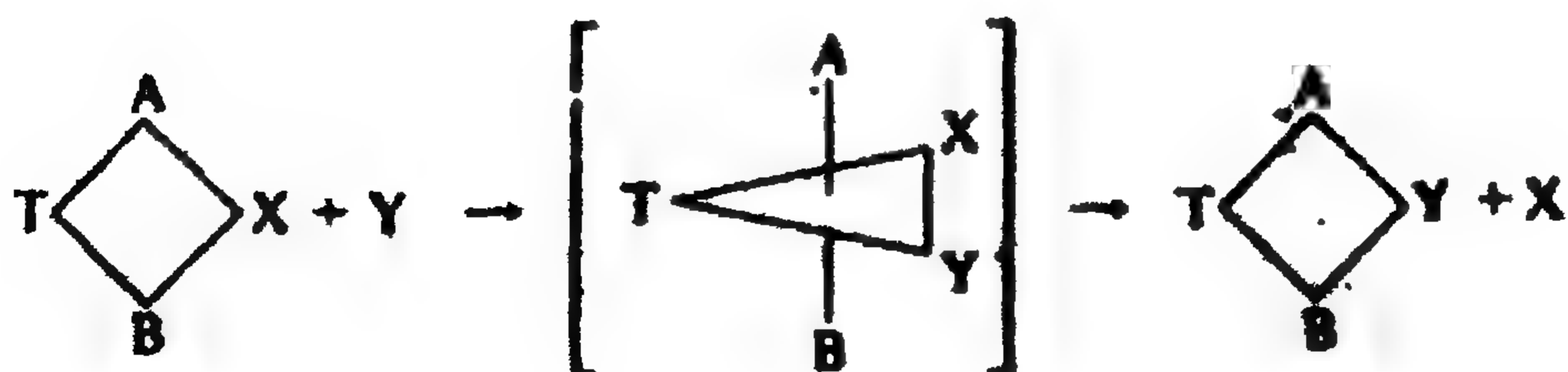
تحلله من المعقد الأصلي وذلك بسبب الشحنة الموجبة الأقل للمعقد المنزوع منه البرتون .

ويحتمل أن المركب الوسطي الخماسي التناسق يكتسب إلى حد ما ثبات بواسطة فقدان البرتون لأن ليجاند NH_2^- تستطيع أن تهب بعض كثافتها الإلكترونية (من الزوج المنفرد π) إلى ذرة الكوبلت ذات العوز الإلكتروني .

تفاعلات التعويض في المعقدات الرباعية المستوية :

اعتقد أن تفاعلات تعويض المعقدات الرباعية المستوية تحصل دائماً تقريباً بواسطة ميكانيكية أتحادية تشمل مركباً وسطياً يحتوي على الليجاندين المغادرة والمهاجمة كليهما وقد افترض أن الليجاندين المهاجمة تقترب من المعقد من أحد جوانب المستوى ، أي من فوق الليجاندين المراد إزاحتها .

ويفترض أن الليجاندين المغادرة تتحرك إلى الأسفل بإقتراب الليجاندين المهاجمة ، لكي يتخذ المركب الوسطي تركيباً ثنائي الهرم المثلثي .



كما إن مركباً وسطياً خماسي التناسق ، أو في الأقل ، معقداً منشطاً خماسي التناسق ، هو أمر مقبول على ضوء حقيقة وجود كثير من معقدات d^8 الخماسية التناسق المستقرة .

ولتفاعلات معقدات البلاتين الثنائي التكافؤ في المحلول المائي يتخذ قانون المعدل أحياناً الصيغة :

$$\text{Rate} = k_1 (\text{complex}) + k_2 (\text{complex})(Y^-)$$

حيث Y^- هي الليجاند المهاجمة . الحد الثاني مع إزاحة الليجاند الثنائية الجزيئي بواسطة ليجاند Y^- المهاجمة ، ويتفق الحد الأول مع مسلك ثنائي الخطوة تراح فيه الليجاند المغادرة أولاً من قبل جزيئة ماء في خطوة مقررة للمعدل ومن ثم تراح جزيئة الماء المتناسقة بصورة سريعة نسبياً بواسطة الليجاند Y^- .

ولقد بينت البيانات الحركية حول كثير من معقدات البلاتين الثنائي التكافؤ المختلفة أن معدل سرعة تفاعل التعويض يعتمد على طبائع الليجاند المهاجمة ، والليجاند المغادرة ، والليجاند الواقعة في الموقع ترانز - بالنسبة لليجاند المغادرة .

وتسمى العلاقة ما بين معدل سرعة التفاعل والليجاند الموجودة في الموقع ترانز - بالنسبة لليجاند المغادرة ، تدعى بتأثير ترانز **trans effect** ، وسنشرح هذا التأثير قبل تأمل تأثيرات الليجاند المهاجمة والليجاند المغادرة .

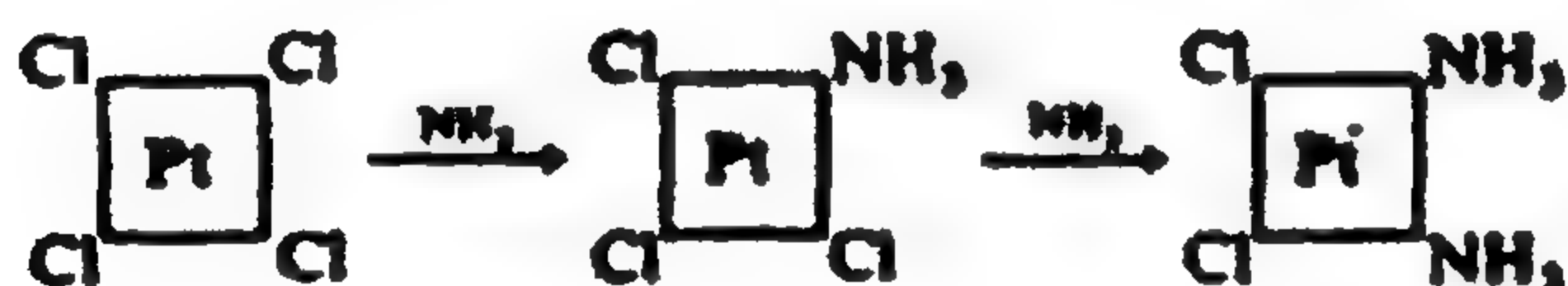
تأثير ترانز - الحركي :-

ويمكن وضع الليجاندات بتسلسل وفقاً لقابليتها في زيادة فعالية **labilige** الليجاندات (جعلها حساسة نحو التعويض) المغادرة الموجودة في الموقع ترانز . الليجاندات في القائمة الآتية معطاة حسب تسلسل تزايد تأثير ترانزتها (أي حسب تزايد قابليتها في زيادة فعالية الليجاندات المقابلة لها في الموقع ترانز) .

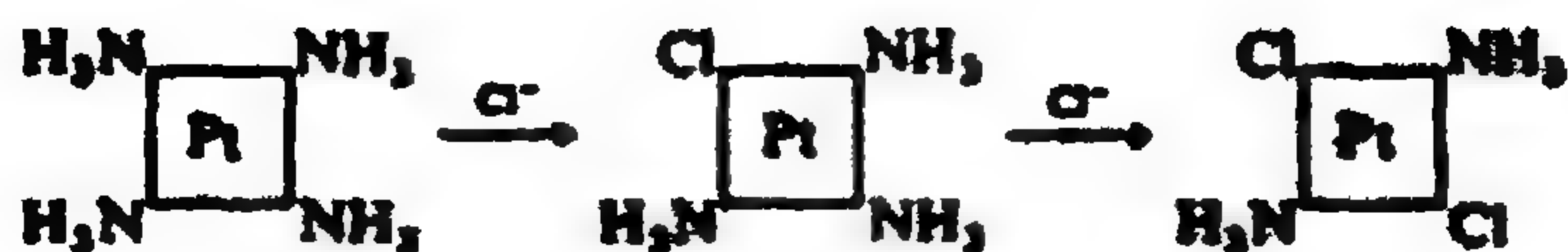
ability): $\text{H}_2\text{O} < \text{OH}^- < \text{F}^- \approx \text{RNH}_2 \approx \text{py} \approx \text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- \approx \text{I}^- \approx \text{NO}_2^- \approx \text{C}_6\text{H}_5^- < \text{SC}(\text{NH}_2)_2 \approx \text{CH}_3^- < \text{NO} \approx \text{H}^- \approx \text{PR}_3 < \text{C}_2\text{H}_4 \approx \text{CN}^- \approx \text{CO}$.

وهذا التأثير يوضح بواسطة تفاعل أيون PtCl_4^{2-} مع جزيئتي أمونيا . بعد أن يكون أحد أيونات الكلوريد قد أزيح يبقى نوعان من أيونات الكلوريد في المعقد ، وهما أيون الكلوريد في الموقع ترانز بالنسبة لجزيئة الأمونيا ، وأيون الكلوريد في الموقع ترانز بالنسبة لبعضهما .

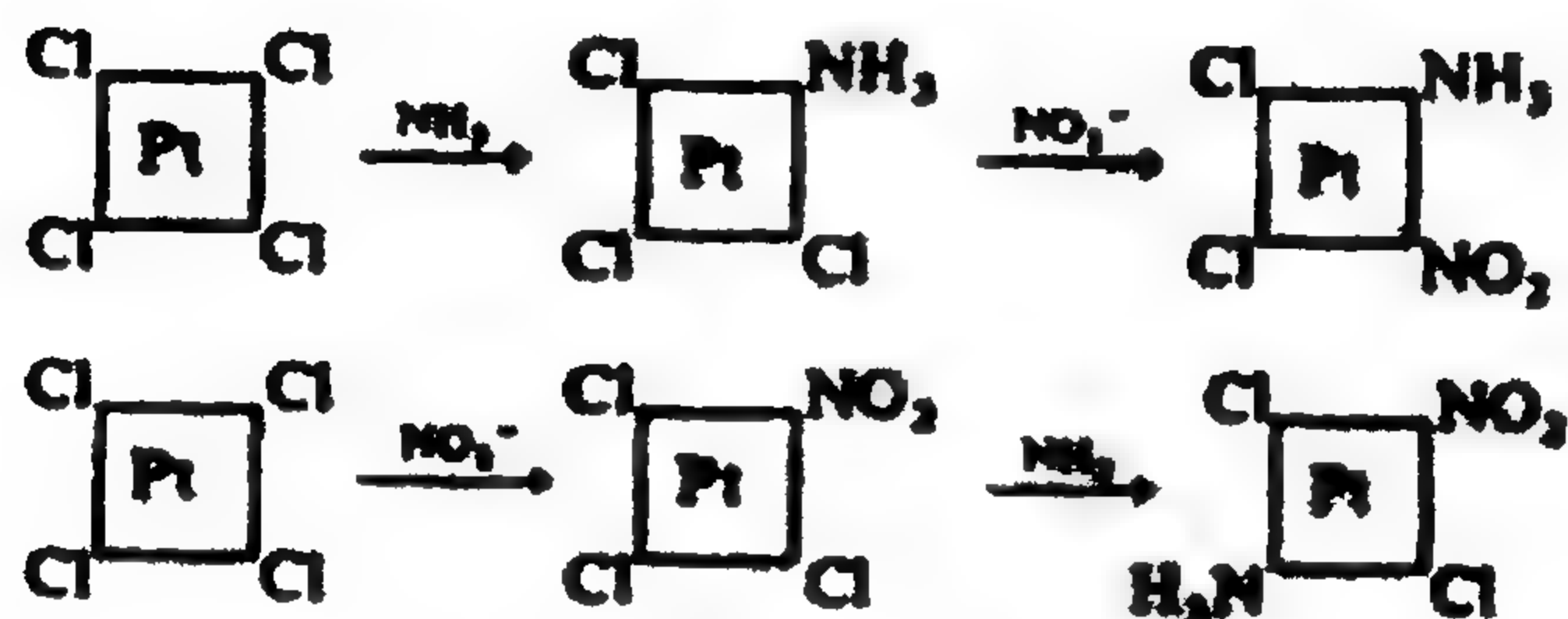
وبما أن أيون الكلوريد يوجه للموقع ترانز أكثر من الأمونيا ، فإن أيوني الكلوريد في الموقع ترانز بالنسبة لبعضهما يكونان أكثر فعالية من أيون الكلوريد في الموقع ترانز بالنسبة للأمونيا . ولذلك فإن جزيئة الأمونيا الثانية تزيح أحد أيوني الكلوريد الأكثر فعالية ويتكون المعقد $\text{Cis} - \text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.



ويمكن تحضير $\text{Trans} - \text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ بواسطة تفاعل $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ مع أيوني كلوريد . الخطوة الأولى تعطي $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+$ التي تحتوي على جزيئتي أمونيا في الموقع ترانز بالنسبة لبعضهما ، وجزيئة أمونيا في الموقع ترانز بالنسبة لأيون الكلوريد . وجزيئة الأمونيا الأخيرة تزداد فعاليتها بواسطة لأيون الكلوريد المقابل لها ولذلك فهي تزاح في الخطوة الثانية :



ويمكن استعمال تأثير ترانز كأساس لتخليق كثير من معقدات البلاتين الأيسومرية الأخرى . فعلى سبيل المثال يحضر المركبان سز- وترانز- $\text{PtNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_4^-$ من PtCl_4^{2-} بواسطة المسالك الآتية :



ونلاحظ أنه يحصل على أيسومر مختلف وذلك في حالة عكس تسلسل ادخال الليجاندات .

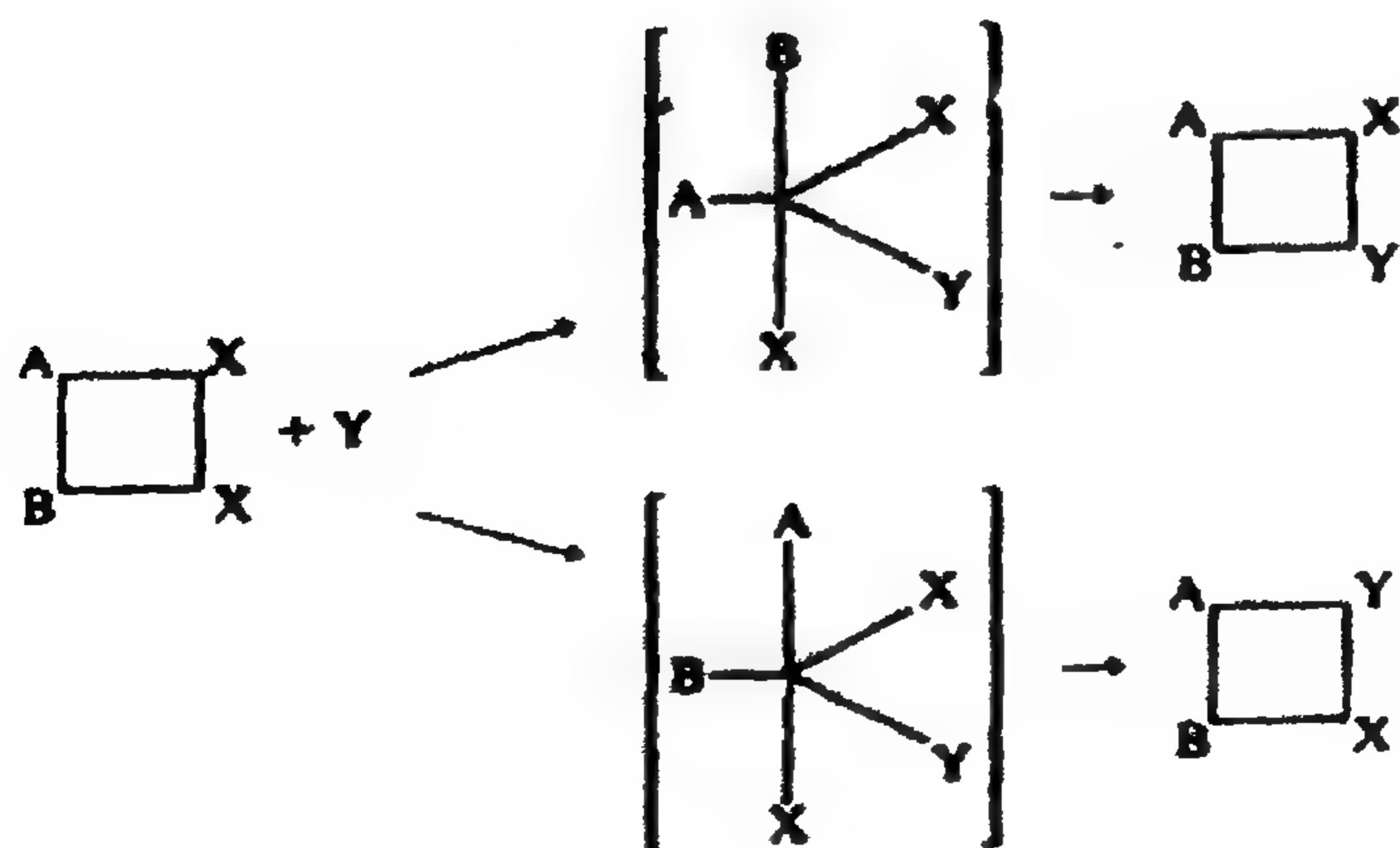
وتبين الآن إمكانية تبرير ترانز - على أساس تكون مركب وسطي بشكل ثنائي الهرم المثلثي . وفي هذا المركب الوسيط تشغل المواقع الأستوائية الثلاثة لشكل ثنائي الهرم المثلثي .

ولقد أشرنا فيما سبق أنه في معقد d^8 الثنائي الهرم المثلثي تتفاعل مدارات d_{π} الممتلئة مع الليجاندات الأستوائية أكبر من تفاعلها مع الليجاندات المحورية . ولذلك فإن الترابط الراجع $d_{\pi} \rightarrow \pi^*$ وتتافرات $d_{\pi} - P_{\pi}$ غير الرابطة يؤثران في ترابط الليجاندات الأستوائية أكثر من تأثيرهما في ترابط الليجاندات المحورية .

ويبدو أيضاً أن مدارات 6 الذرية للفلز في الموقع الأستوائية تكون إلى حد ما ذات كهروسالبية أكثر مما لمدارات 6 الذرية في المواقع المحورية ، وربما أن سبب ذلك هو صفة s الأكبر التي تتمتع بها المدارات الأستوائية .

وننتيجة ذلك هو أن الليجاندات القاعدية القوية التي تتصف ذراتها الواهبة بكهروموجبية نسبية تميل لتحديد المواقع الأستوائية على المواقع المحورية (مع بقاء العوامل الأخرى متساوية) . فالتفاعلات الآتية ، تحدد البنية الهندسية للنتائج الرئيسي بواسطة قابلية A , B النسبية على التوجيه إلى الموقع ترانز . والتفاعل الأسرع يتفق مع المركب الوسطي الثنائي الهرم المثلي الأكثر استقراراً .

ومن الواضح أن الليجاندات ذات التوجيه الأقوى إلى الموقع ترانز هي الليجاند التي تعطي المركب الوسطي الأكثر استقراراً وذلك عندما تكون في موقع وليس في موقع محوري . وهكذا فإن الليجاندات ذات التوجيه ترانز القوي هي ليجاندات التي تشترك في ترابط راجع قوي (CO , CN^-) أوليفينات إلخ)



أو هي الليجاندات ذات الوهب σ القوي (PR_3 , H^- , CH_3^- وإلخ) .
والليجاندات ذات الوهب π القوي (NH_2^- , OH^- , H_2O وإلخ) توجه
بصورة ضعيفة إلى الموقع ترانز .

تأثير الليجاندات المهاجمة والمغادرة :

إذا كونت الليجاند المهاجمة مع ذرة البلاتين رابطة أقوى من
الرابطات التي تكونها المجموعة المغادرة ، فإن الخطوة المقررة للمعدل
هي تكوين الرابطة بين البلاتين والليجاند المهاجمة . فعلى سبيل المثال ، في
تفاعل من نوع



يزداد معدل سرعة التفاعل حسب التسلسل الآتي لليجاندات المهاجمة :



وإذا كونت الليجاند المهاجمة رابطة أقوى من تلك التي تكونها
المجموعة المغادرة ، فإن معدل السرعة من حيث الجوهر لا يعتمد على
طبيعة الليجاند المغادرة ، غير أن إذا كونت الليجاند المغادرة رابطة أقوى من
تلك التي تكونها الليجاند المهاجمة ، فإن معدل السرعة يعد دالة لطبيعة
الليجاند المغادرة . ولقد وجد كلا الموقفين في تفاعلات ثايوريثا مع معقدات
من نوع Pt(dien)X^+ :



ومعدل السرعة من حيث الجوهر هو نفسه لليجاندات مغادرة ضعيفة الارتباط
نسبياً مثل Cl^- , Br^- , I^- غير أنه يبين اتجاهات محدداً مع ليجاندات مغادرة
أقوى ارتباطاً :



البيريدين هو ليجاند ضعيفة الارتباط نسبياً ، وفي تفاعلات من نوع



ويبين معدل سرعة التفاعل اتجاهًا ملحوظًا وحتى بين الليجاندات
المغادرة الضعيفة الارتباط :



وذلك لسلسلتي الليجاندات المهاجمة والمغادرة شبه قريب لسلسلة تأثير
ترانز ، غير أن يلاحظ فروق محدودة . وربما أن بعض هذه الفروق يرجع
إلى حقيقة أن سلسلتي الليجاندات المهاجمة والمغادرة تتأثران بواسطة
الاختلافات في منوبة الليجاندات ، في حين أن سلسلة تأثير ترانز لا تعتمد
على تأثيرات التمذوب .

تفاعلات تأكسد - اختزال :

الانتقال الإلكتروني خارج كرة التناسق :

يعاني كثير من المعقدات تفاعلات تأكسد - اختزال بسرعة تفوق
كثيراً سرعة معاناتها لتفاعلات التعويض . وحين يشترك معقدان من هذا
النوع في تفاعل تأكسد - اختزال ، من الواضح أن الانتقال الإلكتروني يجب
أن يحدث خلال غلافي التناسق السليمين لأيوني الفلزين .

وتسمى هذه التفاعلات بتفاعلات الانتقال الإلكتروني خارج كرة
التناسق . وفيما يأتي مثال لهذه التفاعلات :



حتى وإن كان أحد المعقدتين فعالاً ، فإن التفاعل يحصل عموماً بميكانيكية خارج كرة التماسق وذلك عندما لا يمتلك المعقد الخامل ذرة واهبة يمكن استعمالها لتكوين جسر مع المعقد الفعال . وعلى سبيل المثال ، إن هذا هو الموقف في أختزال $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ بواسطة $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{2+}$.

وأبسط أنواع تفاعلات تأكسد - أختزال خارج كرة التماسق هي تلك التي لا توجد فيها محصلة تفاعل ، أي هي تفاعلات تبادل إلكترونات مثل التفاعل الآتي :

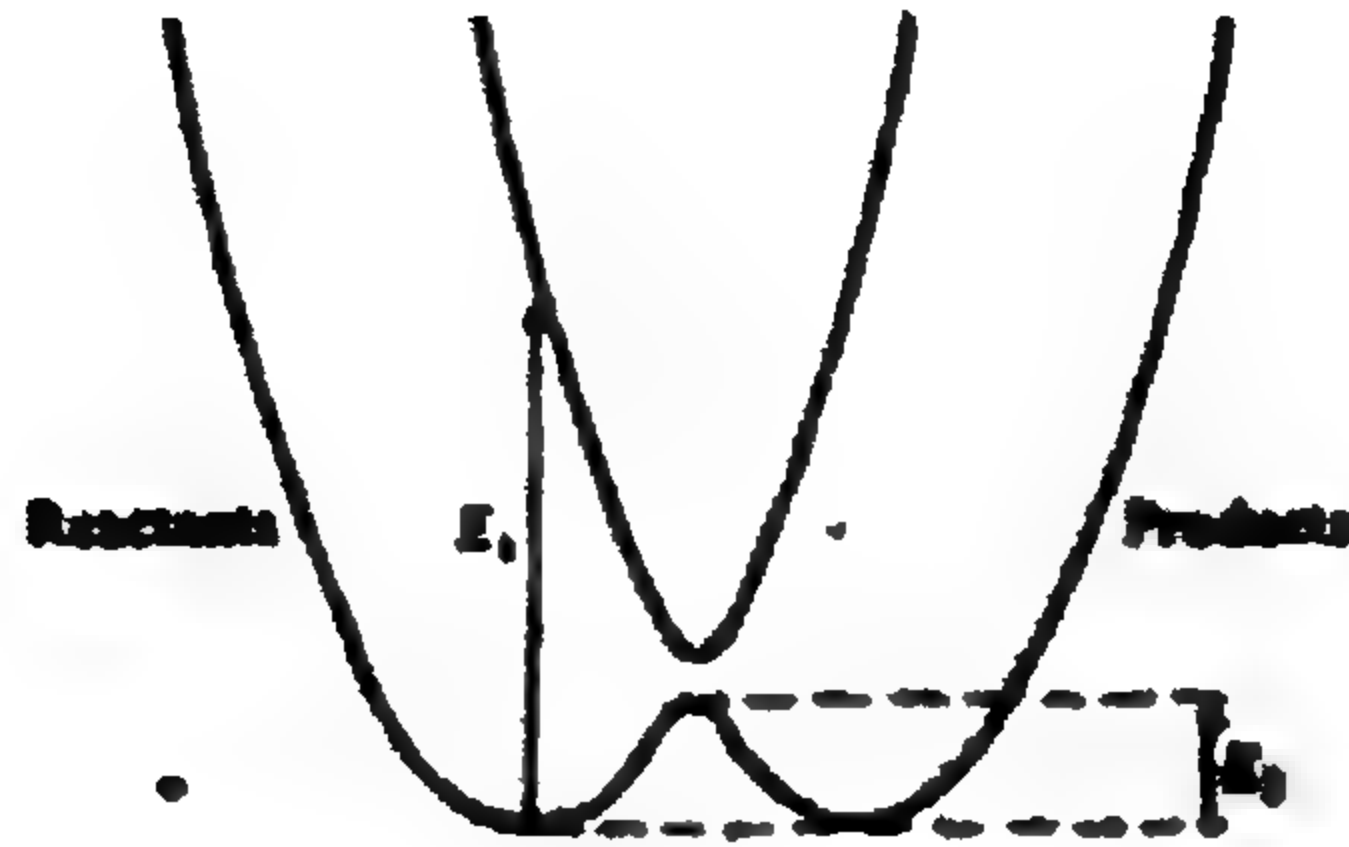


ويمكن تتبع معدلات سرعة هذه التفاعلات بواسطة استعمال المقتفيات النظائرية . يمكن تصوير إنتقال أحد الألكترونات من معقد واحد إلى معقد آخر ذي صيغة وتركيب عام مشابهين بمثابة إنتقال إلكترونات من إحدى حالات النظام ككل إلى حالة أخرى .

تعتمد الطاقات النسبية لحالتي النظام على البنيتين الهندسيتين للمعقدتين . يبين الشكل التالي مستويات الطاقة دالة لأحداثي تركيبي معين للنظام . وهذا الأحداثي يمكن أن يكون ، على سبيل المثال ، معدل طول رابطة فلز - ليجاند لأحد المعقدتين مطروحاً منه معدل طول رابطة فلز - ليجاند للمعقد الآخر ، أثناء بلوغ مسافة فلز - فلز ثابتة .

وأكثر الحالات استقراراً للمواد المتفاعلة (أي ، الحالة الابتدائية) تتفق مع الحالة الدنيا في الجهة اليسرى ، حيث للفصيل المختزل مسافة فلز -

ليجاند أكبر مما عليه للفصيل للمؤكسد . إن الإنتقال الإلكتروني عند هذه النقطة يتطلب إمتصاص الطاقة المشار إليها بواسطة E_1 في الشكل التالي :



الطاقة الكامنة لنظام تبادل إلكتروني متناظر على إمتداد
إحداثي تركيبي معين للنظام ككل

وسيكون للفصلين الناتجين طاقة عالية مادام للفصيل المؤكسد طول رابطة فلز - ليجاند كبيراً وللفصيل المختزل طول رابطة فلز - ليجاند صغيراً . وإذا قصرت أولاً مسافة فلز - ليجاند للفصيل المتفاعل المختزل ثم طولت مسافة فلز - ليجاند للفصيل المتفاعل المؤكسد ، يمكن أخترال فاصل (فجوة) الطاقة الإلكترونية بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل .

ويكون فاصل الطاقة في حده الأدنى عندما يكون للمعقدتين نفس الأبعاد . وإرتفاع حاجز الطاقة عند هذه النقطة المشار إليه بواسطة E_2 في الشكل ، يتفق مع إسهام إعادة التنظيم التركيبي نحو طاقة تنشيط التبادل الإلكتروني . وعلى هذا الأساس ، نتوقع أن التبادل الإلكتروني بين معقدتين نوي حجم متشابه يجب أن يكون أسرع من التبادل الإلكتروني بين معقدتين لهما حجم مختلف .

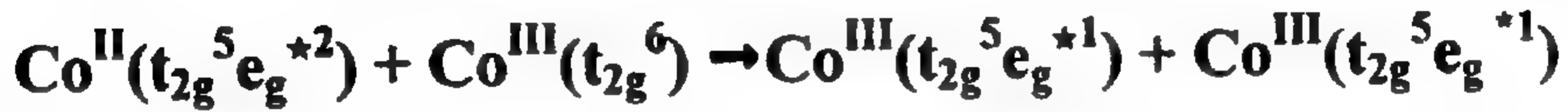
وئمة تغيرات كبيرة نسبياً في الحجم يمكن أن تصاحب إزالة أو إضافة أحد إلكترونات eg^* ، وإن تفاعلات التبادل الإلكتروني التي تتضمن تبديلاً في عدد إلكترونات eg^* تكون بصورة عامة أبطأ من التفاعلات التي تتضمن تبديلاً في عدد إلكترونات t_{2g} فقط . يمكن ملاحظة هذا التأثير الإلكتروني في بيانات ثابت المعدل في الجدول التالي :

ثوابت المعدل لتفاعلات التبادل الإلكتروني

التفاعل	$k, M^{-1}s^{-1} (25^\circ C)$
$Cr(H_2O)_6^{2+} + Cr(H_2O)_6^{3+}$	2×10^{-5}
$Co(NH_3)_6^{2+} + Co(NH_3)_6^{3+}$	$< 10^9$
$Co(en)_3^{2+} + Co(en)_3^{3+}$	1.4×10^{-4}
$CoEDTA^{2-} + Co(H_2O)_6^{3+}$	1.4×10^{-4}
$Co(H_2O)_6^{2+} + Co(H_2O)_6^{3+}$	~ 5
$Co(o-phen)_3^{2+} + Co(o-phen)_2^{3+}$	1.1
$V(H_2O)_6^{2+} + V(H_2O)_6^{3+}$	1.0×10^{-2}
$Fe(H_2O)_6^{2+} + Fe(H_2O)_6^{3+}$	4
$Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_6^{3-}$	740
$Fe(o-phen)_3^{2+} + Fe(o-phen)_3^{3+}$	$> 10^5$
$Ru(NH_3)_6^{2+} + Ru(NH_3)_6^{3+}$	8×10^2
$O_6(bipy)_3^{2+} + O_6(bipy)_3^{3+}$	5×10^4
$IrCl_6^{3-} + IrCl_6^{2-}$	10^3

والتبادل الإلكتروني بين $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+} - \text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ وفي عدد من تفاعلات التبادل الإلكتروني لنظام $\text{Co(II)} - \text{Co(III)}$ بطيء جداً ، في حين أن جميع تفاعلات التبادل الأخرى سريعة نسبياً . ومع ذلك ، فإن تفاعلات التبادل لنظام $\text{Co(II)} - \text{Co(III)}$ تتطلب تعلقاً خاصاً .

والانتقال البسيط لألكترون واحد من Co(II) إلى Co(III) يؤدي إلى حالة إثارة لكل من الأيونات الناتجة ويتضمن معقداً منشطاً غير متناظر :



ونظراً لأن تناظر التفاعل يتطلب من الخطوتين المؤديتين إلى ومن المعقد المنشط أن تكونا متناظرتين ، فإن هذه العملية غير مقبولة . ولقد اعتقد إن التفاعل في الواقع يتضمن حالة إثارة مركب متفاعل واحد . فإذا أثر Co(III) إلى التركيب الإلكتروني $\text{t}_{2\text{g}}^4 \text{eg}^{*2}$ ، يمكن أن يحصل التفاعل المتناظر الآتي :



وفي كلتا الحالتين ، تسهم طاقة الإثارة نحو طاقة التنشيط ولذلك فإن أغلب تفاعلات تبادل الأنظمة $\text{Co(II)} - \text{Co(III)}$ تكون بطيئة . لكنه في حالة $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ ، يلاحظ أن قوة المجال الليجandi منخفضة وإن الإثارة إلى حالة البرم العالي سهلة ، وبذلك يكون التبادل الإلكتروني لنظام $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+} - \text{Co(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ سريعاً .

وفي حالة $\text{Co}(\text{O-phen})_3^{2+}$ ، يلاحظ إن قوة المجال الليجاندي عالية جداً وإن الإثارة إلى حالة البرم المنخفض سهلة . ولذلك فالتبادل الألكتروني في نظام $\text{Co}(\text{O-phen})_3^{3+} - \text{Co}(\text{O-phen})_3^{2+}$ سريع أيضاً .

كما أن جزءاً من معدل السرعة المتزايد لتفاعل تبادل نظام $\text{Co}(\text{O-phen})_3^{3+} - \text{Co}(\text{O-phen})_3^{2+}$ يمكن أن يعزى إلى تأثير آخر ، وهو أيضاً يجعل تفاعل تبادل نظام $\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{3+} - \text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+}$ أسرع مما عليه في أنظمة $\text{Fe}(\text{II}) - \text{Fe}(\text{III})$ الأخرى .

وزيادة السرعة الأخيرة ربما تعزى إلى الحقيقتين ، (1) الليجاند o-phen عبارة عن نظام أروماتي يمكن أختراله بسهولة نسبياً إلى جذر أنيوني ، (2) الانتشار الألكتروني في معقدات o-phen يساعد الألكترون المتقل أن يخترق أغلفة التناسق بسهولة .

إن تفاعلات تأكسد أخترال خارج كرة التناسق التي يوجد فيها محصلة تغير كيميائي هي في العادة أسرع من تفاعلات التبادل الألكتروني المتفقة . وبعض لبيانات معطاة في الجدول التالي :

وفي العادة كلما كانت القوة الدافعة الترموداينميكية أكبر لتفاعل أكسدة - أخترال معين، كلما يكون معدل السرعة أكبر . يمكن الحصول على تقدير تقريبي لثابت المعدل k_{12} من التفاعل الآتي :

$$k_{12} \approx (k_{11}k_{22}k_{12})^{1/2}$$

وهنا k_{11} , k_{22} هما ثابتا المعدل لتفاعلات التبادل الألكتروني، و k_{12} هو ثابت الاتزان .

مقارنة بين ثوابت معدلات تفاعلات تأكسد - اختزال وتفاعلات
التبادل الإلكتروني

التفاعل	$k, M^{-1}s^{-1}$
$Fe(CN)_6^{4-} + IrCl_6^{2-}$	3.8×10^5
$Fe(CN)_6^{4-} + Fe(CN)_6^{3-}$	7.4×10^2
$IrCl_6^{3-} + IrCl_6^{2-}$	10^3
$Cr(H_2O)_6^{2+} + Fe(H_2O)_6^{3+}$	$\sim 2 \times 10^3$
$Cr(H_2O)_6^{2+} + Cr(H_2O)_6^{3+}$	$< 2 \times 10^{-5}$
$Fe(H_2O)_6^{2+} + Fe(H_2O)_6^{3+}$	4
$Fe(o-phen)_3^{2+} + Co(H_2O)_6^{3+}$	1.4×10^4
$Fe(o-phen)_3^{2+} + Fe(o-phen)_3^{3+}$	10^5
$Co(H_2O)_6^{2+} + Co(H_2O)_6^{3+}$	~ 5
$Fe(H_2O)_6^{2+} + Co(H_2O)_6^{3+}$	10^{++}
$Fe(H_2O)_6^{2+} + Ru(NH_3)_6^{3+}$	0.9^{++}
$Co(H_2O)_6^{2+} + Co(H_2O)_6^{3+}$	$\sim 1^{++}$

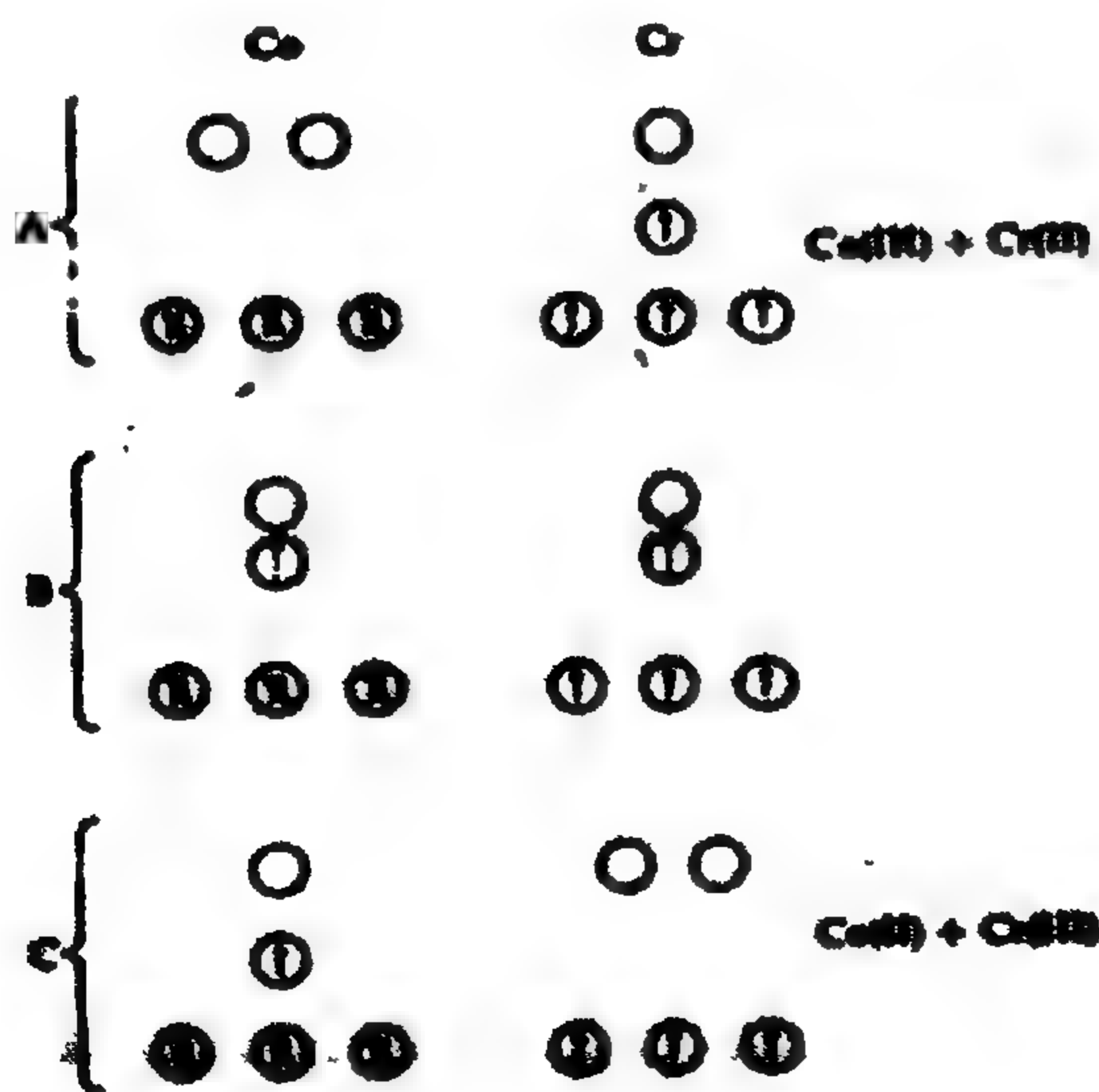
تفاعلات تأكسد - اختزال داخل كرة التناسق :-

وفي تفاعل تأكسد - اختزال داخل كرة التناسق يتصل أيونا الفلزين في المعقد المنشط خلال ليجاند جسرية مشتركة لكلا غلافي التناسق . وقد تم الحصول على برهان حاسم لمثل هذه الميكانيكية من قبل توب والعاملون معه ، حيث بينوا أن يون الكروم الثنائي التكافؤ في المحلول المائي يتأكسد بواسطة المعقد $Co(NH_3)_5X^{2+}$ ليعطي الفصيل $Cr(H_2O)_5X^{2+}$.

وهذه النتيجة تبرهن أنه ، في تفاعل تأكسد - اختزال ، ينتقل أيون X^- مباشرة من $Co(III)$ إلى $Co(II)$ وأنه في المعقد المنشط تتصل ذرتا الفلزين عن طريق جسر بواسطة أيون X^- ، كما مبين في التركيب الآتي : $(NH_3)_5CoXCr(H_2O)_5^{4+}$

وقد أختير نظام التفاعل الخاص هذا لأن معقد $Co(III)$ يحتفظ بوحدة التمامية في المحلول لفترات زمنية طويلة ، وإن كلا معقدين $Co(III)$ ، $Co(II)$ فعال ومعقدات $Cr(III)$ خاملة . وكل من هذه الخصائص الكيميائية كان ضرورياً لنجاح التجربة .

ويمكن أن نبين أن انتقال X^- من $Co(III)$ إلى $Co(II)$ يحفز انتقال الإلكترون من $Co(II)$ إلى $Co(III)$. إن تراكيب إلكترونات d للفلزين مبينة في الشكل التالي ، حيث المرحلة A قبل انتقال الإلكترون ، والمرحلة B في المعقد المنشط ، والمرحلة C تأتي مباشرة بعد انتقال الإلكترون .



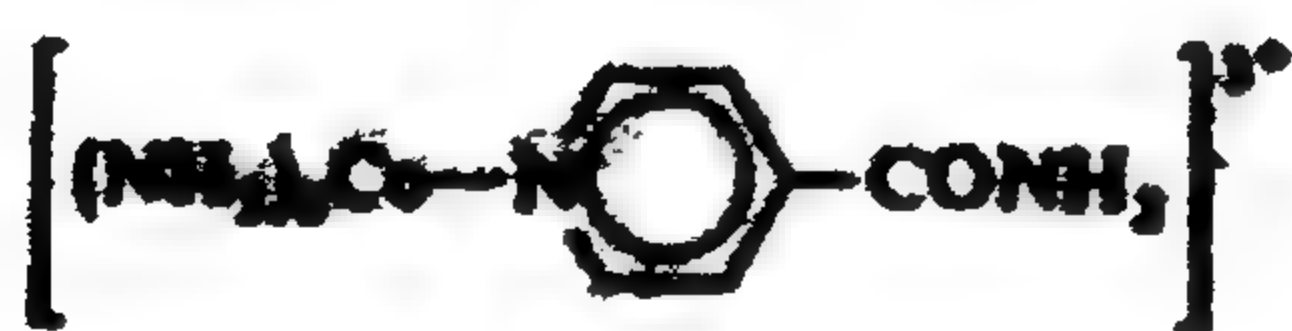
(التغيرات التي تصيب مدارات d الخاصة بذرتي Cr , Co أثناء حركة X^- من Co إلى Cr . يحصل الانتقال الإلكتروني عند المرحلة B)

ونجد في المرحلة A ، قبل أن يكون X^- قد انحرف نحو ذرة الكروم ، يكون للألكترون في مدار d 6 طاقة نقل طاقة مدارات d 6 الخاصة بذرة الكوبلت . عندما يتحرك X^- نحو ذرة الكروم ، تنقسم مستويات طاقة مدارات d 6 الخاصة بذرة الكوبلت عند انخفاض مركز ثقلها .

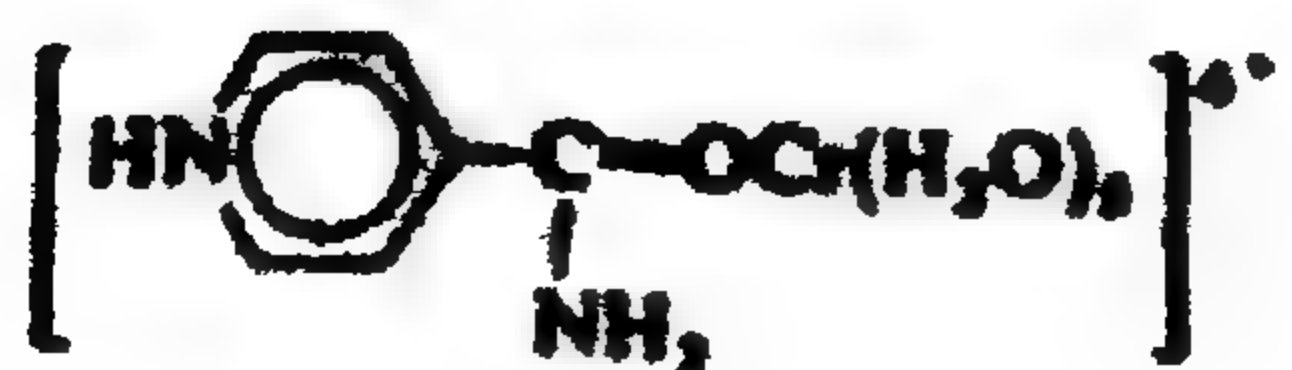
وتتحرك مستويات طاقة مدارات d 6 الخاصة بذرة الكروم معاً عند ارتفاع مركز ثقلها . يحصل الانتقال الإلكتروني حين تكون طاقة أقل مدارات d 6 الخاصة بذرة الكروم . والانحراف الأبعد لأيون X^- يصطاد الإلكترون على ذرة الكوبلت ويكمل انتقال X^- إلى ذرة الكروم .

الانتقال الإلكتروني خلال جسور ممتدة :

يؤدي أختزال $Co(NH_3)_5py^{3+}$ بواسطة $Cr(H_2O)_6^{2+}$ ($k=4 \times 10^{-3} M^{-1}S^{-1}$) إلى تكون $Cr(H_2O)_6^{3+}$ بمثابة الناتج الوحيد المحتوي على الكروم . ومن دون شك أن التفاعل يحصل بميكانيكية خارج كرة التماسق . ومن ناحية أخرى يتفاعل المعقد

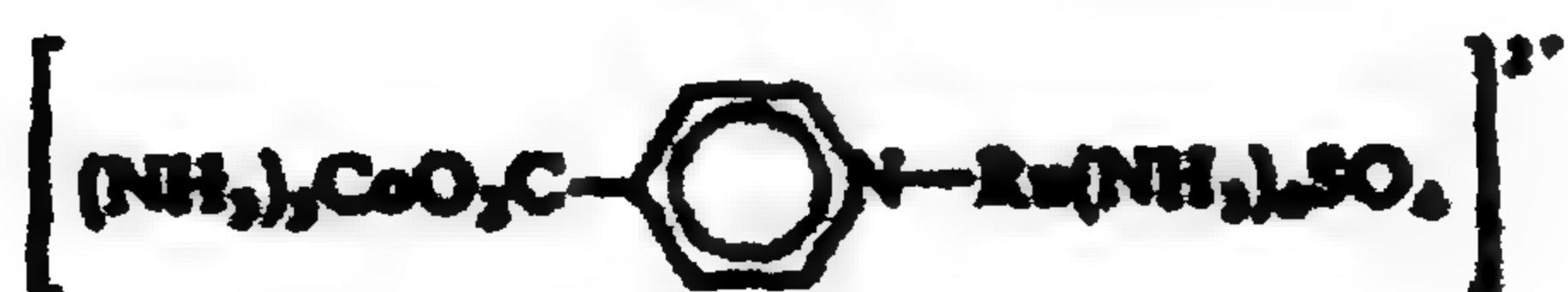


مع $Cr(H_2O)_6^{2+}$ بسرعة أكبر بكثير ($k = 17.4 M^{-1}S^{-1}$)
ليعطي معقد الكروم الثلاثي التكافؤ الآتي :



ولقد أثبتت التجارب المنفصلة أن الفصيل الأخير هو الناتج الأولي المباشر ، ولذلك فمن المؤكد أن Cr(II) يهاجم المعقد الأصلي عند مجموعة كيتو keto للبعيدة وأن الإلكترون ينتقل إلى Co(III) خلال الروابط المتقارنة لمجموعة أيزونيكوتين أميد⁽¹⁾ .

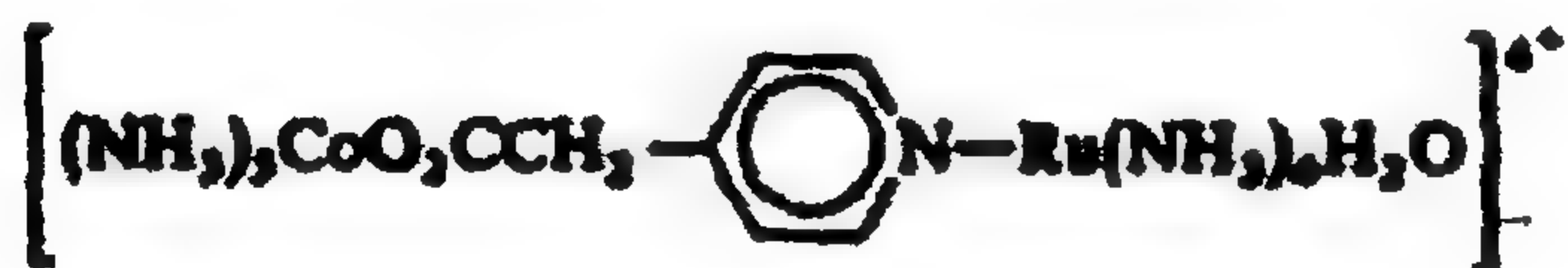
حضر أسيد وتوب Isid and Taube المعقد



بصيغة $\text{Co(III)} - \text{L} - \text{Ru(II)}$ ، وقد قدرا بواسطة قياسات طيفية معدل ($k = 1 \times 10^{-2} \text{S}^{-1}$) تفاعل الانتقال الإلكتروني الضمني :

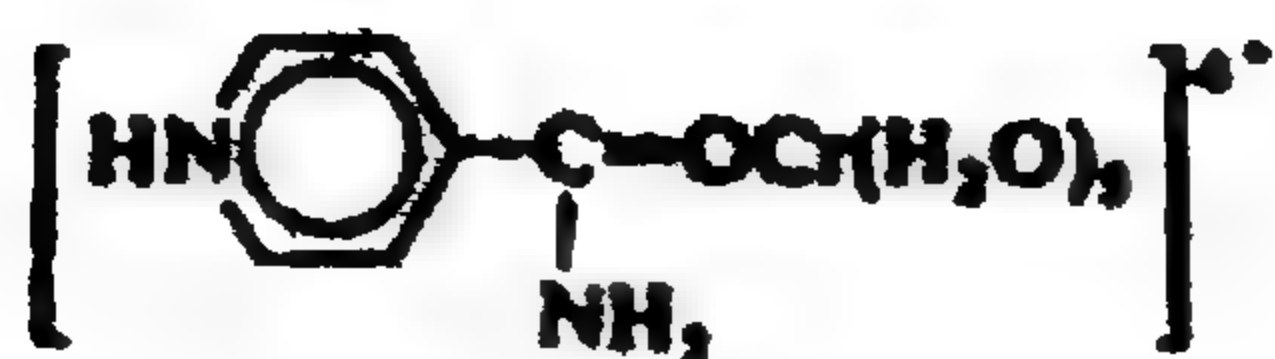


لقد وجدنا إن المعقد الآتي المحتوي على مجموعة CH_2 بين مجموعة الكوبوكسيلات والحلقة الأرومانية قد عانى انتقالاً إلكترونياً مماثلاً بسرعة أوطأ كثيراً ($k \sim 2 \times 10^{-2} \text{S}^{-1}$)



ولا شك أن الفرق يعزى لدرجة كبيرة إلى اعتراض سبيل الترابط π بين ذرتي الفلزين . وفي الواقع انتقال الإلكترون في المعقد الأخير قد يحصل بواسطة مسلك آخر مختلف . بينت النماذج الجزيئية لهذا المعقد أن مجموعة الكربونيل تكون قريبة من غيمة π للحلقة وهكذا يتم تجاوز رابطة CH_2 سهياً في عملية الانتقال الإلكتروني .

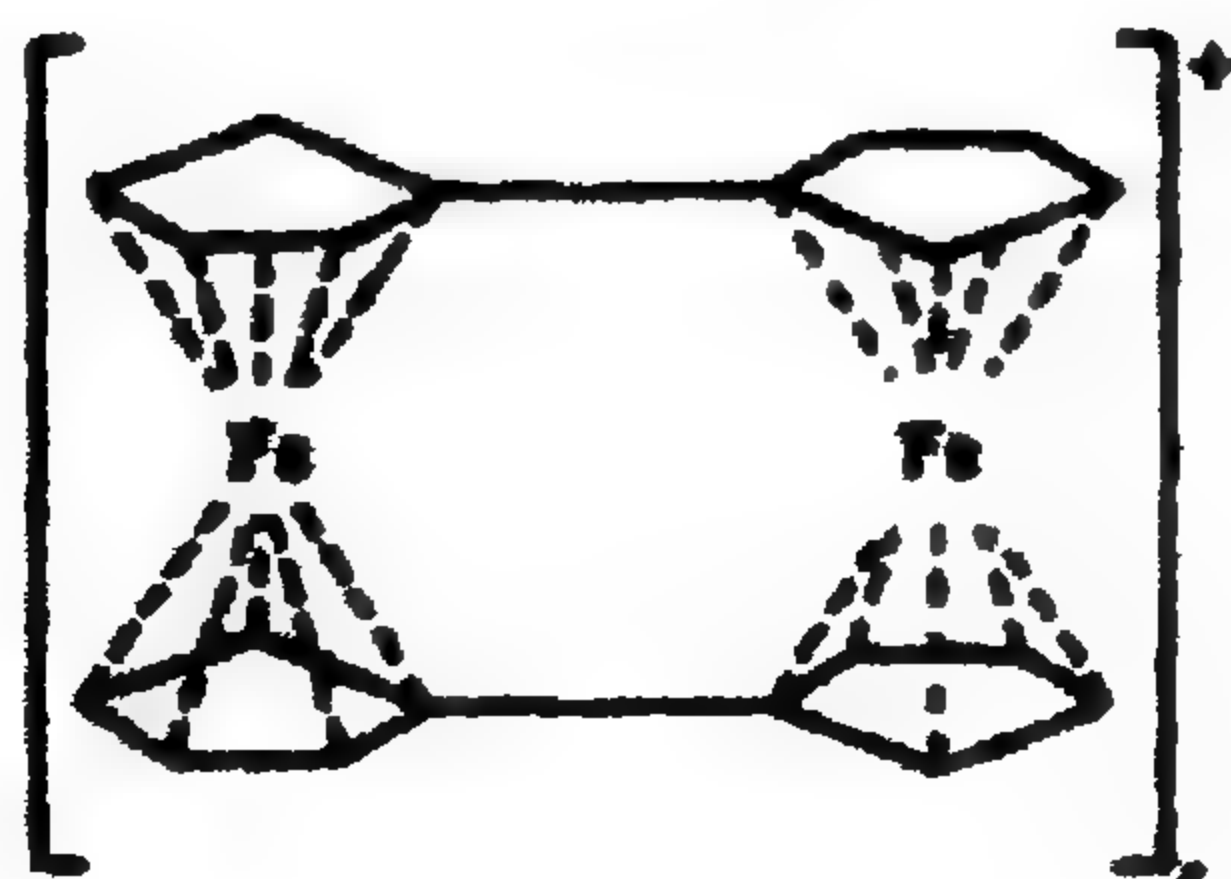
تعد المعقدات المتناظرة المحتوية على تكافؤ مختلط ذات أهمية نظرية كبيرة بسبب علاقتها القريبة بظاهرة النقل الإلكتروني . للمعقد



حزمة امتصاص عند 1560nm وهي حزمة لا تظهر في المعقدين +4 , +6 المتفقيين . لقد فسرت هذه الحزمة بمثابة " حزمة إنتقال تكافؤ داخلي intervalence " متفقة مع E_1 .

وتفسير الطيف هذا يعني أن حالتى تأكسد نرتي الفلزين هما +2 , +3 وليس 2.5 , 2.5 . وفي الحقيقة أظهر طيف الألكترون الضوئي للأشعة السينية لهذا المعقد حزماً تتفق مع نوعين من نرات Ru ، بما يتفق مع هذا التفسير .

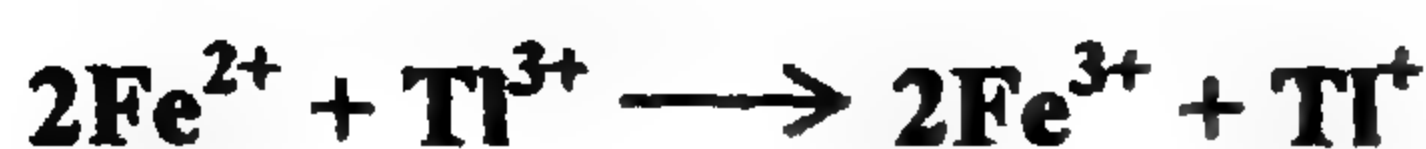
وعلى العكس من ذلك ، بينت طرق فيزيائية مختلفة أن نرتي الحديد في المعقد ذي التكافؤ المختلط الآتي (المسمى biferrocenylene) متكافئان بدرجة أساسية ، وأن وصف حالتى التأكسد +2.5 , +2.5 يبدو مناسباً .



وحتى هذا الوقت لا توجد قواعد جيدة لتجهين مدى التأثير الإلكتروني المتبادل بين نرات الفلزات في المعقدات المتعددة النواة .

حالات تأكسد وسيطة غير مستقرة :

إن تفاعلات تأكسد - اختزال التي تتضمن تغيرات في حالة التأكسد تزيد عن وحدة واحدة تشمل أحياناً مركبات وسيطة في حالات تأكسد غير معتادة . فعلى سبيل المثال ، إن تفاعل Tl^{3+} مع Fe^{2+}



هو من الدرجة الأولى لكل من المادتين المتفاعلتين وذلك خلال الجزء الأول من التفاعل ، مما يفترض تكون إما $Tl(II)$ أو $Fe(IV)$ بمثابة مركب وسطي :



or



وعند إضافة المادتين الناتجتين Fe^{3+} , Tl^+ إلى مزيج التفاعل ، لوحظ أن Fe^{3+} وليس Tl^+ يؤدي إلى نقصان معدل سرعة التفاعل . وهذه النتيجة تتفق مع الميكانيكية الآتية :



وهي لتفاعل الكروم السداسي التكافؤ مع أيون الأيوديد وأيون الحديد الثنائي التكافؤ في محلول حامضي مخفف بعض السمات الجديرة بالملاحظة . كما أن أكسدة أيون الأيوديد بواسطة الكروم السداسي التكافؤ بطيئة أعتيادياً ، لكنها بوجود أيون الحديد الثنائي التكافؤ ، الذي يتأكسد بسرعة بواسطة أيون الكروم السداسي التكافؤ ، يتكون اليود بسرعة .

ولقد وجد أن الحديد الثلاثي التكافؤ لا يؤكسد أيون الأيوديد بسرعة في المحلول الحامضي المخفف ، وبذلك نستنتج أن مركباً وسطيّاً فعّالاً ، وربما حالة تأكسد وسطية للكروم ، هي للمسؤولة عن أكسدة أيون الأيوديد . وعند وجود كمية زائدة من أيون الأيوديد ، يتأكسد وزنان متكافئان من أيون الأيوديد لكل مول من أيون Fe^{2+} :



وهذه النتيجة تفترض أن أول مركب وسطي فعال يتكون هو Cr(V)



وأن أيون الأيوديد يختزل Cr(V) إلى Cr(III) :



ولم يعرف ما إذا كان التفاعل الأخير يتضمن تكون المركب الوسطي Cr(IV) أم لا . إن أكسدة أيون الأيوديد هذه بوجود Fe(II) هي مثال لتفاعل محتّ **induced reaction** .

الأسئلة

- 1- رتب المعقدات الآتية حسب تسلسل لزيادة فعاليتها :
 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$,
 $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6^{+}$
- 2- فسر لماذا يحفز الآتي بواسطة Co^{2+} .

$$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + 6\text{CN}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{CN})_6^{3-} + 6\text{NH}_3$$
- 3- يوجد للمركب $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ أيسومران وهما A , B . عند معاملة A مع الثايويوريا (tu) يتكون $\text{Pt}(\text{tu})_4^{2+}$. وعند معاملة B مع الثايويوريا يتكون $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{tu})_2^{2+}$. شخص هذين الأيسومرين وفسر البيانات الواردة .
- 4- استنتج باستعمال تأثير ترانز ناتج تفاعل مولين من أثيلين ثنائي أمين مع مول واحد من PtCl_6^{2+} .
- 5- " في العادة يعطي تفاعل CrCl_3 مع سائل الأمونيا المركب $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ بدرجة رئيسة ، غير أنه بوجود كمية إثارية من KNH_2 ، فالناتج الرئيسي هو $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ " فسر هذه العبارة.
- 6- اقترح طريقة لتحضير المعقد $(\text{NC})_5\text{Fe-CN-Co}(\text{CN})_5^{6-}$.
- 7- تعد أكسدة $\text{Sn}(\text{II})$ بواسطة Fe^{3+} من الدرجة الأولى لكل مادة متفاعلة . كيف تحدد ما إذا كان أيون $\text{Sn}(\text{III})$ مشمولاً بميكانيكية التفاعل ؟
- 8- اقترح طرقاً لتحضير أيسومرات $\text{PtNH}_3\text{Py}(\text{NO}_2)\text{Br}$ الثلاثة .

9-- قد يعبر عن معدل سرعة التبادل الألكتروني في المحلول المائي لنظام $V(II) - V(III)$ بمثابة $Rate = k(V^{II})(V^{III})$ ، حيث k يبين الاعتماد الآتي على تركيز أيون الهيدروجين

$$k = a + \frac{b}{(H^+)}$$

فسر هذه النتيجة بدلالة مسلكي تفاعل متوازنين . [تلميح : أن التحلل المائي لأيون فلز مائي هو في الواقع تأين لأحد حوامض برونستد] .

الباب الثامن

ميكانيكية تفاعلات أيون - المعقد
في العناصر الانتقالية

الباب الثامن

ميكانيكية تفاعلات أيون - المعقد

في العناصر الانتقالية

مقدمة :-

ذكرنا سابقاً بأن تفاعلات الاستبدال في أيونات الفلز المائية كما في المثال :



لا تحدث جميعها تلقائياً حتي ولو تبين من ثابت الاستقرار بأن الاتزان يتجه نحو جهة اليمين . تلك المعقدات التي تبلغ حالة الاتزان فيها بسرعة وفي أقل من دقيقة واحدة مثلاً .

وتدعي المعقدات الفعالة (Labile) بينما المعقدات التي تكون عملية استبدال الليجاند فيها بطيئة تسمى بالخاملة (inert) وهذان الاصطلاحان "فعال" وخامل يختصان بالحركية ويجب ان لا يخلط بينها وبين الاستقرارية (Stability) التي يقصد الاستقرارية الثرموداينميكية عندما تكون غير محددة .

ولهذا من الممكن الحصول علي معقدات غير مستقرة لكنها خاملة . أو بالعكس مستقرة لكنها فعالة . مثال ذلك . تعد امينات الكوبلت غير مستقرة ثرمودايناميكيا في المحلول الحامضي بالنسبة إلى تكوين $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ والاكسجين . ومحاليل كهذه يمكن حفظها لعدة ايام عند درجة الحرارة الاعتيادية دون تفكك ملحوظ اي ان معدل سرعة التفكك منخفض جداً لكون لكون المعقدات خاملة .

كما أن قياسات معدل سرعة تفاعل المركبات المعقدة تزودنا بمعلومات تتعلق بميكانيكية التفاعل. ولقد تم إجراء العديد من دراسات الحركية لأنظمة كهذه . لكن ستتصر هنا علي الاستنتاجات العامة التي تم الحصول عليها .

وبالإمكان دراسة المعقدات الخاملة بسهولة من الناحية الحركية بوساطة ما يسمى الطرق الستاتيكية (الساكنة) . تمزج المتفاعلات ويقاس معدل سرعة التفاعل مع الزمن باستخدام طرق الطيف الضوئية مثلاً . وذلك بتعقب الزيادة والنقصان في تركيز فصائل معينة .

والمعقدات الفعالة أكثر صعوبة في دراستها . وباستخدام نظام الجريان يمكن مزج المتفاعلات بفترة زمنية أقل من العملية التقليدية "المزج الساكن" والحصول علي الملاحظات بالنسبة للتفاعلات السريعة المعتدلة .

أما للتفاعلات السريعة جداً فتتطلب تكتيكاً خاصاً كطرق الاسترخاء وبهذه الطرق يتغير موقع الاتزان فجأة بوساطة درجة الحرارة أو بالارتفاع المفاجيء للضغط مثلاً وتقاس السرعة للرجوع الي حالة الاتزان الجديدة .

أولاً : المعقدات الخاملة والفعالة :

أقترح توبي بأنه يتطلب وجود مدار واحد فارغ من d على الأقل للحصول على الفعالية وذلك بالنسبة لمعقدات المدار - الداخلية (حسب تسمية رابطة التكافؤ) .

ويمكن تصور عملية الاستبدال بأنها إضافة ليجاند جديد لتكوين معقد نشط سباعي التناسق والذي يحرر بعد ذلك أحد ليجانداته الأصلية، وعند عدم وجود مدار فارغ فإن طاقة التنشيط لتكوين معقد نشط ستكون مرتفعة وسرعة التفاعل بطيئة .

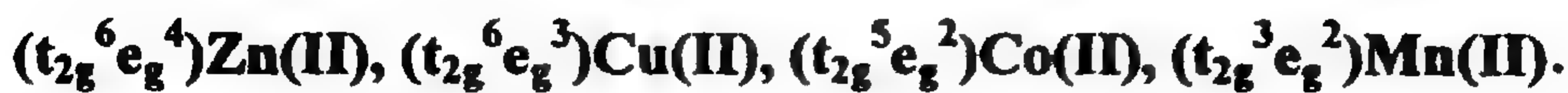
واستخدم باسولو بيرسن فكرة المجال البلوري لوضع علاقة بين الفعالية والنظام الإلكتروني d وبهذه الطريقة تقارن طاقة الاستقرار للمجال البلوري مع طاقة استقرارية المعقد المنشط (أي النظام الإلكتروني للجزيئات المتفاعلة المؤدية للتفاعل دون اللجوء على طاقة إضافية) .

فإذا كانت CFSE للمعقد الأولي أكبر بكثير من المعقد المنشط فيكون المعقد خاملاً، ولكن إذا كان الفرق بين CFSE صغيراً فيكون المعقد فعالاً . فلو فرضنا مثلاً أن معقد ثماني السطوح حساب الفرق في CFSE لأنظمة d الإلكترونية المختلفة، وهذه الفكرة هي تقريبية لكنها على الأقل تقود على علاقات مفيدة .

وفي كل من المعقد الأولي والمعقد المنشط تكون قيمة CFSE صفراً بالنسبة لأيونات d^0 , d^5 , d^{10} ، فلذلك تكون معقدات هذه الأنظمة الإلكترونية فعالة وبالطريقة نفسها سيهمل التغير في CFSE في الحالتين d^1 , d^2 وحالات البرم - العالي d^6 , d^7 , d^9 .

وينتج عن ذلك معقدات فعالة، وحسب فكرة CFSE يتوقع معقدات فعالة بالنسبة إلى الأنظمة الإلكترونية d^3 (t_{2g}^3) ، d^8 ($t_{2g}^6 e_g^2$) والبرم - المنخفض و d^4 (t_{2g}^4) و d^5 (t_{2g}^5) أو d^6 (t_{2g}^6) . أما الترتيب التنازلي لمعدل أسرع التفاعل للمعقدات الخاملة فهو $d^5 > d^4 > d^0 \approx d^3 > d^6$.

وعموماً يدعم الترتيب التنازلي هذا من قبل معدلات الأسرع التجريبية، ويستنتى من ذلك النظام الالكتروني d^8 . تعد معقدات النيكل (II) ذات ترتيب الكتروني $t_{2g}^6 e_g^2$ ، وبصورة عامة، فعالة على الرغم من أن معدل سرعة تفاعلاتها أيضاً عادة مما في



وكقاعدة عامة تتفاعل معقدات الأنظمة رباعية التناسق بصورة أسرع من أنظمة سداسية التناسق، وتعزى فعاليتها الكبيرة غلى سهولة تكون المركبات الوسطية الخماسية التناسق والتي لا تلبث أن تتكسر مع تحرر أحد الليجاندات المترابطة أصلاً، وسنتناول الآن تفاعلات الاستبدال للمعقدات السداسية والرباعية التناسق .

ثانياً : تفاعلات الاستبدال لمعقدات الفلز :-

التفاعلات التي سنتناولها بصورة عامة هي من النوع :



ولهذه التفاعلات يمكن توضيح نوعين من الميكانيكية المحددة، إذا كان المركب الوسطي المتكون في خطوة إيجاد - السرعة ذا عدد تناسقي أقل مما في المعقد الأصلي فحينئذ يدعى بميكانيكية التفكك (الرمز D) ، وبعبارة أخرى تكتب الميكانيكية بالصورة الآتية :



وتمثل العملية الأولى من هذه الميكانيكية خطوة إيجاد - السرعة، ومعدل سرعة اختفاء $MX_5 Y$ يتناسب مع تركيز هذا الفصيل، وبما ان خطوة

إيجاد - السرعة تتضمن تفاعلاً واحداً لذا تدعى العملية بأحادية الجزيئة ويستعاض عن هذه العملية بأكملها بالرمز S_N1 .

ويعنى ذلك استبدال نيوكليوفيلي أحادي الجزيئة . أما الميكانيكية البديلة لتلك فهي التي تتضمن خطوة إيجاد معدل السرعة وتكوين مركب وسطي ذا عدد تناسقي اعلى للمركب الأولي، وتدعى هذه العملية بميكانيكية الاتحاد (الرمز A) وتكتب هذه العملية بالصورة :



ويتناسب معدل اختفاء $MX_5 Y$ مع تركيز كل من $MX_5 Y$ و L . وهذه العملية هي ثنائية الجزيئة، وتدعى ميكانيكية هذه العملية بـ S_N2 . أي استبدال نيوكليوفيلي ثنائي الجزيئة .

ونجد ان هاتين العمليتين تمثلان الحالة القصوى، وأي تفاعل كيميائي معين يمكن أن يستمر بطابع S_N1 مثلاً يشتمل على كسر أصرة $M - Y$ ولهذا الأولوية في الأهمية، لكن الليجاند L يمكن أن يوجد في كرة التناسق لـ M قبل تكوين المركب الوسطي ذي التناسق - خمسة .

وفي السلسلة الانتقالية الأولى تكون تفاعلات الاستبدال لأيونات $Cr(III)d^3$ الخاملة وأيونات $Co(III)d^6$ بطيئة مما تسهل عملية قياسات السرعة، ولقد أدى هذا إلى إعطاء مقدار كبير من المعلومات تخص تفاعلات الاستبدال لهذه العناصر .

ومن جهة أخرى أصبحت دراسات سرعة المعقدات ذات الأيونات الفعالة ممكنة وذلك بفضل أجهزة قياس التفاعلات السريعة، ومن غير الممكن

في مجال هذا الكتاب أعطاء صورة وافية للدراسات كافة وسوف تقتصر فقط على بعض الأمور العامة المهمة .

ثالثاً : تفاعلات استبدال المعقدات الثماني السطوح :-

الاستبدال في الأيونات المائية : أن تفاعلات الاستبدال الأساسية للأيونات المائية هي لاستبدال الماء بين الأيونات الموجبة المتميّهة ومنيب الماء، ولقد أصبحت دراسات عدد من الأيونات المائية الموجبة سارية بأستخدام طرق الأسترخاء .

وفيما عدا بضع أيونات موجبة، منها Cr(III) و Rh(III) فإن هذه التفاعلات تعد سريعة جداً، والترتيب العام هو كالآتي، بالنسبة للعناصر الواقعة في زمرة واحدة والتي شحنة متماثلة مثال ذلك :

$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$. فإن معدل التبادل rate of exchange يزداد مع زيادة حجم الأيون ($\text{Be}^{2+}, k \approx 10^2 \text{ s}^{-1}$; $\text{Ba}^{2+}, k \approx 10^9 \text{ s}^{-1}$) .

والأيونات ذات الشحنات الأعلى M^{3+} يكون تبادل الماء فيها أبطأ من M^{2+} و M^{+} ، والآن يتوقع ان تزداد شدة رابطة M-OH_2 مع زيادة الشحنة على M وتقل مع زيادة حجم M بالنسبة للأيونات ذات الشحنة الواحدة .

ويعقب هذا أنن كون كسر رابطة M-OH_2 أهم بكثير من تكوين رابطة جديدة في حالة الانتقال transition state ، لهذا تبدو تفاعلات التبادل واضحة بصورة كبيرة بوساطة عمليات التفكك أو عمليات $\text{S}_{\text{N}}1$.

أن معدل سرعة إزاحة جزيئات الماء بوساطة ليجاندات أخرى، بصورة عامة، تعتمد على تركيز ايون الفلز ولكن ليس على تركيز الليجاند

المضاف، أي أن ذلك يخضع لقانون معدل الرتبة الأولى، ومن الغريب أن معدل سرعة الاستبدال لأيون فلز مائي لا يتغير كثيراً مع طبيعة الليجاند المضاف .

رابعاً : التفاعلات المائية :

يبدو بأن إجراء تفاعلات الاستبدال في المحلول المائي تسري دائماً عبر تكوين معقد مائي وسطي، ولهذا التفاعل المائي أي :



ذات أهمية كبرى عند دراسة تفاعلات الاستبدال ولقد أجريت العديد من هذه الدراسات على معقد الكوبلت (III) .

أما تسمية التفاعل بالتحلل المائي الحامضي (acid hydrolysis) فقد جاءت على الأغلب غير ملائمة، إذ يقصد من هذا الاصطلاح حصول التميّه (hydration) تحت ظروف حامضية، والتفاعل هو :



ويدعى بالتحلل المائي القاعدي (base hydrolysis) .

وفي التفاعلات المائية ($pH < 4$) يوجد الليجاند الداخل H_2O بتركيز ثابت عال (≈ 55.5) بحيث أن قانون معدل السرعة لا يساعدنا على القرار فيما لو كانت العملية الميكانيكية هي عملية التجمع associative أو عملية التحلل (dissociative) .

فمعدل السرعة الملحوظ تعتمد بالطبع على تراكيز $[MX^5Y]^{n+}$ فقط، ولكي نقرر أية ميكانيكية هي أكثر أهمية يتوجب دعم لك بأثبات من عملية التمهيد ذات العلاقة الوثيقة بالأيونات .

وتعد عملية التفكك هي المتوقعة إذا اتصلت مجاميع ضخمة مع الكوبلت مسببة بعض التوتر **Steric strain** وتعيق احتمالية تجمع مركب وسطي مسباعي التناسق، إلى هذا الحد أجريت دراسات تخص معدل سرعة التحلل المائي $[Co(LL)_2Cl_2]^+$ إذ تمثل LL ليجانداً كيليتياً يشتق من إيثلين ثنائي أمين ، والحقيقة أن معدل سرعة الاستبدال هو :



وقد وجدت بأنها مع حجم الليجاند L L - بينما عملية التفكك واضحة، وقد لا تبدو التأثيرات الفراغية مهمة فقط، إذ أن عوامل الحث (inductive effects) تساعد أيضاً على عملية التفكك من قبل ليجاندات سريعة الاستبدال، مسببة زيادة في الكثافة الالكترونية على أيون الكوبلت ومعلقة بتفكك أيون الكلوريد .

وثمة أدلة أخرى تشير إلى أن عمليات التفكك هي المفضلة وتأتي من مقارنة معدل سرعة تفاعل المعقدات المائية التي لها ليجاندات متشابهة وشحنات مختلفة، فتفاعل $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ مع الماء مثلاً هو برتبة 10^3 مرة أسرع من تفاعل $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$.

وزيادة الشحنة على المعقد يتوقع أن يزيد من قوة آصرة فلز - ليجاند ويمنع أنشطار الرابطة بينهما، كما وتسهل تروابط ليجاند سابع وتقوي عملية

التجمع، وحقيقة عملية الاستبدال تحدث بصورة أبطأ مع الأيونات المشحونة بشحنات عالية مشيرة إلى عملية D .

خامساً : تفاعلات الاستبدال في المعقدات الرباعية :-

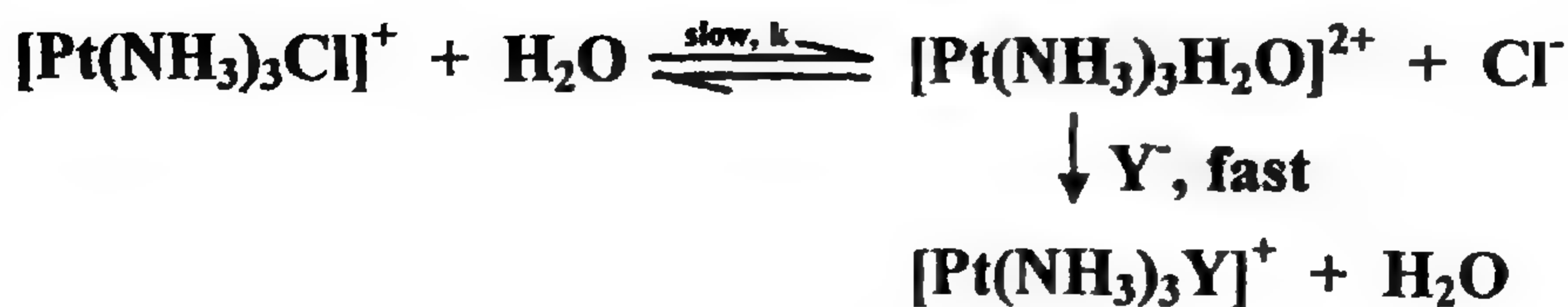
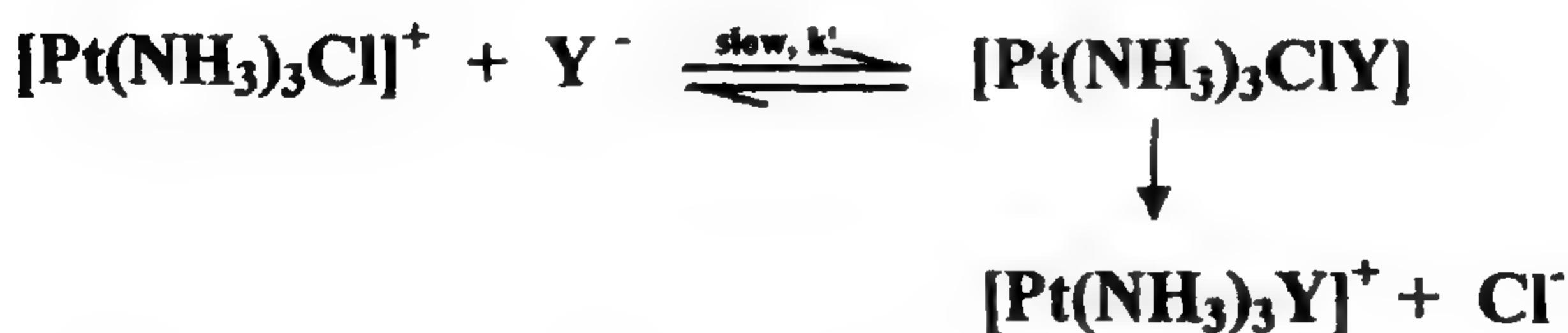
تعد معقدات البلاتين (II) رباعية مستوية لكنها خاملة لهذا حظيت بدراسة تفصيلية مكثفة . أن معدل سرعة تفاعلات الاستبدال في كيمياء البلاتين غير حساسة نحو الشحنة على أيون المعقد مما يشير إلى أهمية كلاً من عملية كسر الأصرة وتكوينها، إضافة إلى ذلك حاصل الحركة هي ذات رتبة ثانية (second order) مع وجود حدين لقانون معدل السرعة مثال ذلك، معدل سرعة التفاعل هو :



وقد أعطي من المعادلة :

$$\text{Rate} = k[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+] + k'[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+][\text{Y}^-]$$

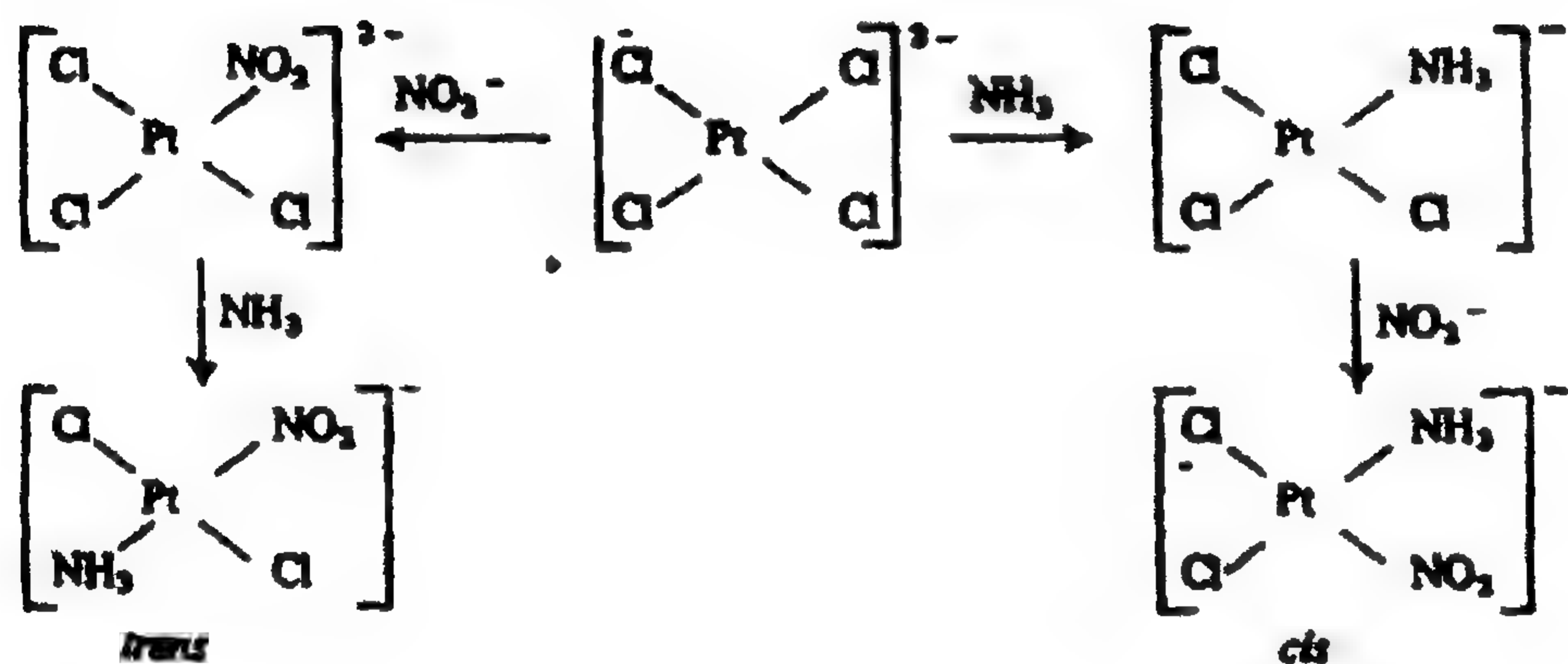
ويعني قانون معدل السرعة هذا بأن التفاعلين يستمران بمسلكين متوازيين، أحدهما يتضمن Y^- في خطوة إيجاد - معدل السرعة، بينما يتضمن الآخر المذيب، وتتوضح الميكانيكية كما مبين فيما يلي :



ونعتقد أن كلا المسلكين يستمران بوساطة عملية التجمع A ،
ويحتويان على المركب الوسطي ثنائي الهرم المثلثي .

تأثير ترانز (Trans Effect) :-

ويعد تأثير ترانز واحداً من الخواص المهمة جداً لتفاعلات معقدات
البلاتين (II) ويخص هذا تأثير مستبدلات ترانز على فعالية المجموعة
المهاجرة (leaving group) في تفاعلات الاستبدال، كمثال على ذلك نعد
المخطط التالي للتفاعل .



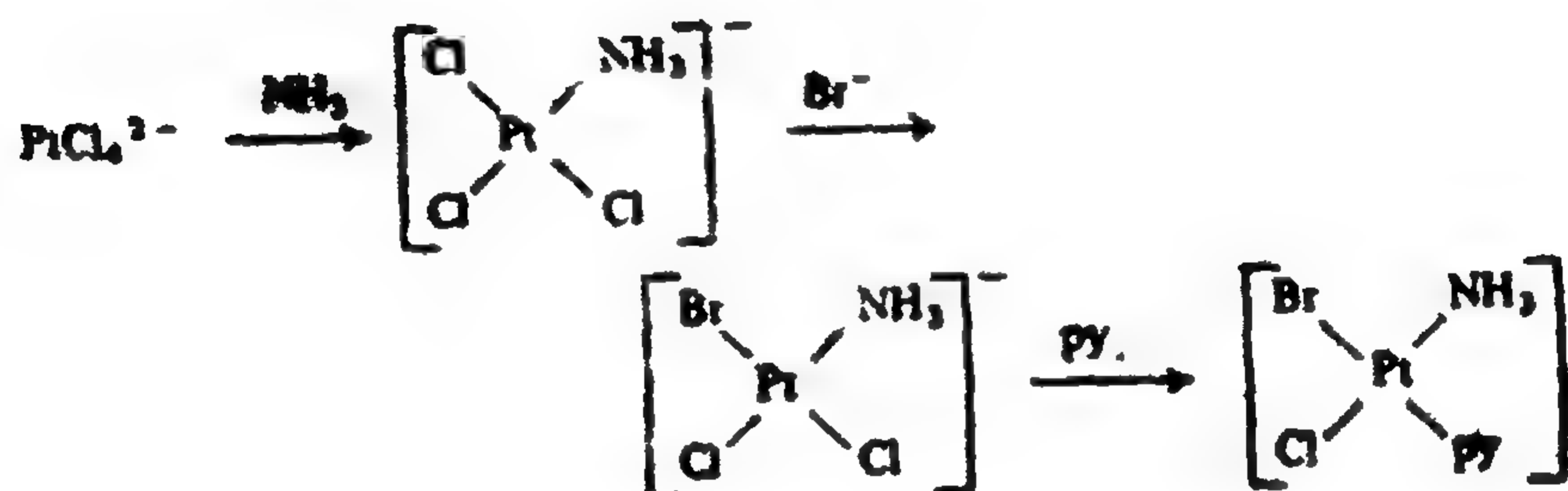
ونجد في هذا المخطط، النظام الذي يعامل فيه أيون PtCl_4^{2-} مع
الامونيا وأيون النتريت هو الذي يحدد أيّاً من الأيسومرين الناتجين للمركب
 $[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]^{-}$ هو المرجح .

ويبدو أن أيون NO_2^{-} يتخذ من أيون الكلوريد ترانزاً له
في تفاعل $[\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)]^{2-}$ مع الامونيا بينما في تفاعل
 $[\text{PtCl}_3(\text{NO}_3)]^{-}$ مع NO_2 فإن أيون الكلوريد هو الذي يتخذ من
أيون الكلوريد ترانزاً له .

أن ترتيب تأثير ترانز لهذه الليكاندات هو $\text{NO}^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$ ومن سير دراسة العدد الهائل من تفاعلات الاستبدال يمكن وضع سلسلة من الليكاندات وفق النقصان في تأثير ترانز كما يأتي :



وفي الأماكن استعمال هذا الترتيب للتوقع في طرق تحضير أيسومرات معينة، فلو عدنا تحضير $[\text{PtClBr}(\text{NH}_3)\text{py}]$ من PtCl_4^{2-} فيمكن تحضير أحد الأيسومرات كما يأتي :-



وفي هذه السلسلة يحدث تفاعل مع Br^- كما هو مبين لأن Cl^- لها تأثير فعال أكبر مما للأمونيا، والتفاعل مع البيريدين يستمر كما هو موضح لأن Br^- لها تأثير فعال أكبر من Cl^- أو NH_3 .

ومن الواضح أنه بتبديل كل من المادة الأولية وترتيب المتفاعلات يمكن تحضير الأيسومرين الآخرين المحتملين للنواتج (أي عندما يكون كل من NH_3 و Cl^- ترانزاً إلى Br^-).

أن النظريات التي حاولت شرح الترتيب الملاحظ لتأثير ترانز كانت على العموم مجرد مناقشة إذ لم تتوصل على تفسير قاطع، وعلى أي حال فإن

الليجاندا ت التي لها تأثير ترانز، هي تلك التي لها إما ميزات
تقبل π - عال (π - high) (مثال ذلك $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$, CO) .

أو ميزات من σ قوي σ donor strong (إلى مدارات p للفلز)
(مثال ذلك H- ، pR_3) . ويحتمل أن يكون لأيون NO_2^- اسهام كبير في
تقبل π لكن تأثير منح σ فيه ضعيف بالمقارنة مع CO و CN^- .

سادساً : تفاعلات التأكسد والأختزال :

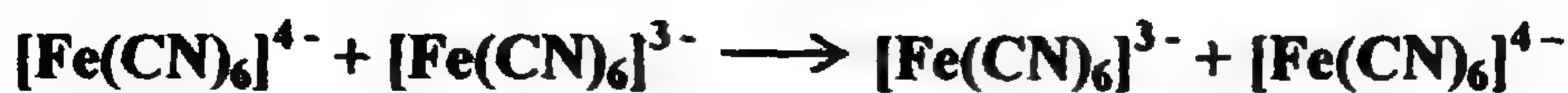
أن التفاعلات التي ينتقل فيها الإلكترون من معقد غلى آخر تكون
على نوعين من الناحية الميكانيكية وتسمى الأولى بعملية خارج الكرة
والأخرى بعملية داخل الكرة ، ففي عملية خارج الكرة يحتفظ كل معقد بطبقة
التناسق أثناء انتقال الإلكترون .

كذلك تحدث بين المعقدات الخاملة، كما تكون تفاعلات الاستبدال أبطأ
من تفاعلات انتقال الإلكترون، وعمليات داخل الكرة هي تلك التي تحدث
خلال نرة أو مجموعة جسرية مشتركة بين كرتي التناسق للمعقدين ، وتحدث
بين متفاعلات فعالة من حيث عمليات الاستبدال .

سابعاً : تفاعلات خارج الكرة :

يعد قانون معدل السرعة لهذه التفاعلات أحادي الرتبة لكل
من المتفاعلين اللذين يكونان عادة خاملين، ويوجد العديد من الأمثلة
لهذه التفاعلات في حالة تفاعلات استبدال الإلكترون والتي لا تمثل
الحاصل الكلي للتفاعلات الكيميائية .

عد مثلاً تفاعل استبدال الإلكترون بين $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. يمكن دراسة معدل سرعة هذا الاستبدال بتعليم Labelling أحد المعقدين بنظير الحديد المشع :



سداسي سيانو حديدات (III) هو نظام منخفض - البرم d^5 . بينما سداسي سيانو حديدات (II) واطئ البرم d^6 وكلاهما خاملان نحو الاستبدال، لهذا يكون فقدان أو استبدال أيونات السيانيد قليلاً جداً .

ولما كان معدل عملية أبدال الإلكترون سريعاً جداً لهذا لا تعد أهمية تكون معقد جسري نشط مهمة بل وتهمل وذلك لأن تكون معقد كهذا هو مجرد بلوغ لعملية الاستبدال، وثمة تفاعلات أخرى تسري بالطريقة نفسها مبينة في الجدول التالي :

بعض تفاعلات خارج الكرة

التفاعلات	ثابت السرعة ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}, [\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$	10^5
$[\text{IrCl}_6]^{2-}, [\text{IrCl}_6]^{3-}$	10^5
$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}, [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$	10^4
$\text{MnO}_4^- , \text{MnO}_4^{2-}$	10^3
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	10^2
$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}, [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	1
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}, [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	10^{-4}
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10^{-12}

وتشير قيم ثوابت معدل السرعة إلى مدى واسع لمعدلات سرعتها
وأما القيم المضبوطة فهي غير مذكورة لن معظم التفاعلات تقاس
تحت ظروف مختلفة .

أن عملية الانتقال المباشر للإلكترون بين المعقدات تعرض بعض
تمارين نظرية مهمة، فقاعدة فرانك - كوندن (Franck - Condon) تنص
على أن الانتقالات الالكترونية تحدث بصورة انية مقارنة بزمان إعادة التنظيم
الذري .

وبكلمة أخرى بإمكاننا التوقع بأن الإلكترون يتحرك بسرعة أكثر
بكثير من الذرات في المعقدات، ففي معقدات سداسي سيانو حديدات،
طول الأصرة Fe-C أقصر في $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ مما في $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ وهذا
لم يطرأ تحرك للذرات اثناء نقل الإلكترون فأن أصرة Fe-C في
المعقد الجديد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ المتكون تكون أطول من قيمتها في حالة
الأتزان لهذا الأيون .

وتكون أصرة Fe-C في المعقد الجديد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ المتكون
أقصر مما في حالة الأتزان، وهكذا يكون كلا من هذين الأيونين الجديدين
في حالة التهيج، أي بطاقة أعلى، ولهذا تبدو بأن الطاقة قد أستحدثت، وبما
أن لا يمكن حدوث مثل هذه الحالة (حسب قاعدة حفظ الطاقة) .

ولهذا تكون طاقة التنشيط اللازمة ليتزود بها التفاعل
هي الطاقة الضرورية لتوليد حالة الانتقال، حيث يحمل كل فصل
اتجاهات واحدة، وبما أن أطوال الاصرة لا تختلف كثيراً عن بعضها في
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ، لذا يلزم فقط طاقة تنشيط صغيرة ينتقل
بوساطتها الإلكترون بسرعة تماماً .

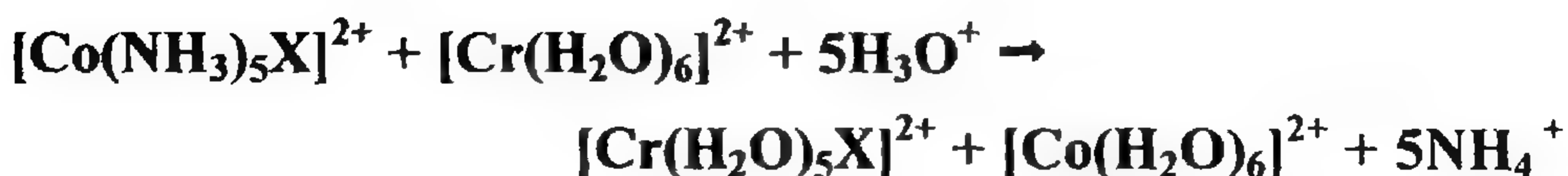
أن عملية الابدال بين $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ بطيئة جداً في الوقت الذي لا يوجد اختلاف كبير في أطوال الاصرة . لهذا ينبغي البحث عن تفسير آخر للفرق المهم في معدل التفاعل. وفي حالة امين الكوبلت تختلف المعقدات كثيراً في البنية الالكترونية .

فالمعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ حالة الاستقرار $t_{2g}^5 e_g^2$. من هذا يبدو بان التغيرات في النظام الإلكتروني . وكذلك في أطوال الاصرة يجب أن تحدث في أنظمة كهذه قبل انتقال الإلكترون .

ثامناً : تفاعلات داخل الكرة :-

تتضمن الميكانيكية في هذه التفاعلات معقداً جسرياً يتكون من استبدال ليجاند في أحد المتفاعلين بالمتفاعل الآخر ويتكون جسر في حالة بقاء الليجاند المستبدل متأصراً بأيون الفلز الأصلي وكذلك مع الأيون الجديد . وتنتقل المجموعة الجسرية عادة مع الإلكترون . لهذا فوجودها في الناتج من الأيون الجديد أي ليس تلك المتأصرة معه أصلاً - دليل على ميكانيكية الجسر .

ولا توجد أنظمة كثيرة مناسبة لدراسة هذه العملية الميكانيكية . والعامل المختزل المثالي هو Cr^{3+} لكونه فعالاً نحو الاستبدال ويكون معقدات الكروم (III) الخاملة . وعليه فأي انتقال يحدث في المعقد النشط . وتشمل العوامل المؤكسدة المناسبة Pt(IV) , Co(III) , Cr(III) . ولقد أوضح توبي العمومية للتفاعل كما يأتي :



وتكون على مدى واسع من الأيونات السالبة العضوية واللاعضوية . وهكذا فالتفاعل بين $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ و $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ يؤدي إلى نقل الشحنة من أيون الكوبلت إلى الكروم . إضافة إلى ذلك إذا استعمل $^{36}\text{Cl}^-$ المعنون في أيون $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ وكان أيون كلوريد غير معنون موجود أيضاً في المحلول .

والذي يتفاعل مع Cr^{2+} سيحتوي الناتج على Cl^- المعنون فقط شرط أن يكون مصدر Cl^- من أيون الكوبلت الموجب فقط . إن المركب الوسيط الجسري في هذه التفاعلات يمكن أن يكتب $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}-\text{X}-\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ أحياناً .

ويمكن عزل مركبات وسطية جسرية بحالة صلبة . مثال ذلك عند أكسدة $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ (قد يكون هذا الأيون متميئاً) مع $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ فإن ملح الباديوم للأيون $^{6-}[(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{CNC}(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{III}}]^{6-}$ يمكن فصله من مزيج التفاعل وذلك بعملية التبلور التجزيئي .

" الأسئـلة "

- 1- تكلم بالتفصيل عن المعقدات الخاملة والفعالة للعناصر الانتقالية .
- 2- وضح بالشرح والمعادلات تفاعلات الاستبدال لمعقدات الفلز .
- 3- اشرح بالتفصيل تفاعلات استبدال المعقدات الثماني السطوح .
- 4- اشرح شرحاً وافياً التفاعلات المائية للعناصر الانتقالية .
- 5- وضح تفاعلات الاستبدال في المعقدات الرباعية وذلك بالشرح والمعادلات .
- 6- اشرح بالمعادلات تأثير ترانز .
- 7- اكتب مذكرات وافية عن :
 - أ- تفاعلات التأكسد والاختزال .
 - ب- تفاعلات خارج الكرة .
 - ج- تفاعلات داخل الكرة .

المطلقات العلمية

المصطلحات العلمية

Anti	نقيض
Antisymmetric	نقيض التناظر
Antibonding	نقيض التآصر
Additive	جمعي
Amorphous	غير بلوري
Auf bau principle	مبدأ البناء
Absorbance	امتصاصية
Apex	قمة او نورة
Accommodation	تكيف
Bending	حني
Bond strain	شد آصري
Binding energy	الطاقة الرابطة
Bonding orbital	اوربتال آصري
Charge transfer	نقل الشحنة
Cis-	مقرون او سر
Conjugation	ترافق
Conformation	امتثال
Cuplanarity	استواء مشترك
Correlation	علاقة متبادلة او صلة
Coupling	ازدواج او تزاوج
Covalent bond	آصرة تساهمية
Cyclic	حلقي

Criterion	معیار
Correspondence	توافق، تطابق
Contribute	بساهم
Constitution	ترکیب
Constituent	مکون
Concept	فکره
Cartesian coordinates	احداثیات دیکارتیه
Cubic system	نظام مکعبی
Configuration	ترکیب
Coordinate axis	محور تناسق
Disintegration	تفتت او تحطیم
Dissociation	تفکک او تحلیل
Differentiation	تمییز
Diastereoisomers	اضداد بصریة
Diamagnetism	دایا مغناطیسیة او مغناطیسیة عکسیة
Diaryl	ثنائتی آریل
Dimmer	دایمر
Discrete	متمیز
Degeneracy	انحلال
Duality	ثنائتیة او مزدوجة
Dihedral	مقاطع او زوجی
Delocalized	منتشر
Defect	خلل

Disproportionation	لا نسبية
Distortion	انحراف او تشوه
Enanteomers	انداء بصرية
Empirical	تجريبي
Enolization	انوله
Excitation	اثارة
Energetic	طاقة
Evolution	تطور
Electron affinity	الفة الكترونية
Exclusion principle	مبدأ الاستبعاد
Exponential	أسي
Enthalpy	انتالبي
Entropy	انتروبي
Exothremic	باعث للحرارة
Electrostatic	كهروستاتيكي
Electronegativty	كهرو سالبة
Entity	كينونة
Element of symmerty	عنصر تناظر
Film	رقاقة
Finger print	بصمة الاصبع
Frequency	تردد
Flexible	قابل للانثناء
Formal	شكلي او ظاهري

Factor	عامل
Ground state	حالة السكون
Group theory	نظرية المجموعة
Group	مجموعة او زمرة
Graph	رسم بياني
Hindrance	إعاقة
Hybridization	تهجين
Hexagonal	سداسي الوجوه
Interchange	تبادل داخلي
Inversion	انقلاب
Identity operation	عملية التطابق
Interstitial	خلاي او بيني
Isomerism	ايسومرية
Irradiation	تشعيع
Induction	حث
Intermolecular	جزيئي خارجي او بيني
Inhibition	تثبيط
Linear combination	اتحاد خطي
Mirrorplane	مستوي مرآوي
Multiplicity	تعددية
Monoclinic	احادي الميل
Mirrorimage	صورة مرآوية
Micro	مجهرى

Macro	عياني
Magnetic susceptibility	حساسية مغناطيسية
Malleable	لين او طيع
Mechanism	ميكانيكية
Mobile	متحرك
Non bonding	لا آصري او غير آصري
Non spherical	كروي
Uodal	حدي
Normal	عمودي
Non-stoichiometric	لا نسبي
Order	رتبة
Overlap	تشابك
Orthogonal	متعامد
Operator	مؤثر
Octet	ثمانية
Outermost	الا بعد
Orbit	مدار
Orbital	اوربتال
Paramagnetism	بارامغناطيسية
Porous	مسامي
Polynuclear	متعدد النواة
Polymorph	متعدد الاشكال
Parameter	وسيط

Penetration	نفوذ او اختراق
Principle axis	محور رئيسي
Perodicity	دورية
Quartet	رباعية
Quantized	مكم
Quadrant	رباعي
Reduced	منقوص
Rule	قاعدة
Tadiography	تصوير بالاشعة
Rotation	دوران
Reflection	انعكاس
Radian	زاوية نصف قطرية
Reaonance	رنين
Radial	قطري
Resolution	فصل
Stereochemistry	كيماء فراغية
Spain	برم
Splitting	انقسام
Salvation	تمذوب
Square antiprism	معاكس موشوري مربعي
Sextet	سداسية
Subshell	غلاف ثانوي
Stationary	مستقر او ساكن

System	نظام
Specific	نوعي او تخصصي
Trans-	مفروق او ترائز
Transaction	انتقال
Type	نموذج او نمط
Two-fold	ثنائي المره
Unit cell	وحدة الخلية
Vertical	عمودي
Vibration	اهتزاز
Ability	قابلية
Acidity	حامضية
Actinides	أكتينيدات
Activity	فاعلية
Addition	إضافة
Addition Reaction	تفاعل إضافة
Alloy	سبيكة
Allotrope	تأصلي
Amalgam	ملغم
A nion	الأيون السالب
Anode	القطب السالب (أنود)
Antibonding	مضاد للتأصر
Antisymmetric	لا تناظر
Associated	مترايط

Basisity	قاعدية
Bent	زاوي - زاوية
Binding Energy	طاقة الترابط
Bond	رابطة
Bridged Transition state	حالة إنتقالية جسرية
Cataenation	سلسلية
Cation	الأيون الموجب (كاتيون)
Chlorinating Agent	عمل كلورة
Contraction	إنكماش
Complex	معقد
Compound	مركب
Coordinate Bond	رابطة تناقصية
Coordination number	عدد التناسق
covalent	تساهمي
cracking	تكسير
crystal	بلورة
cubic close-packed	الرص المحكم المكعب
cyclic	حلقي
decay	إنحلال
decomposition	تجزء (تحلل)
deformation	تشوية
degeneracy	تساوي الطاقة
delocalised	غير مركزي

diagonal	القاعدة القطرية
diamagnetic	دايا مغناطيسي
dielectric constant	ثابت العزل
dipole moment	عزم ثنائي الأقطاب
distortion	تشوه
disproportion	تأكسد واختزال ذاتي
distorted cube	مكعب مشوه
distorted tetrahedral	رباعي السطوع المشوه
electrochemical	كهروكيميائي
electrode	قطب
electronegativity	الكهروسالبية
electropositivity	الكهروموجبة
endothermic	ماص للحرارة
enthalpy	إنتالبي
equatorial	استوائي
exothermic	طارد للحرارة
frequency	تردد
fluorination	فلورة
formal charge	شحنة شكلية
free energy	طاقة حرة
free radical	جذر حر
gas	غاز
ground state	حالة سكون أو استقرار

hexagonal close packing	الرّص المحكم السداسي
hybridization	تهجين
hydrated	متميه
hydrogen bridge	جسر هيدروجيني
hydrogen bond	رابطة هيدروجينية
inert	خامل
inversion	إنقلاب
isomerphism	تشابه بلوري
lanthanides	لانثانات
lattice	شبكة
linear combination	جمع أو اتحاد خطي
matrix	مصفوفة
mirror plane	مستوي مرآتي
multiplicity	متعدد
non bonding	غير رابطي
non stocheometric	لا نسبي
nuclear magnetic resonance	الرنين النووي المغناطيسي
nuclear spin	برم النواة
nutron diffraction	حود نيتروني
octahedral	ثمانى السطوح
orbital	مدار
orthogonal	متعامد
paramagnetic	بارامغناطيسي

polar	قطبي
polarizability	الاستقطاب
polymetrisation	تبلر
proton donor	واهب بروتون
proton acceptor	مستقبل بروتون
protolytic	بروتوني
quantum theory	نظرية الكم
quarter	رباعية
radial	قطري
red heat	درجة الاحمرار
reduction	إختزال
rhombic	معيني
solvate	تذويب
solvated electron	الكثرون متمذوب
species	فصيلة
square pyramid	هرم مربع القاعدة
strain	توتر
symmetry	تماثل أو تناظر
tetrahedral	رباعي السطوع
terminal	طرفية
thermal decomposition	تجزئ حراري
trigonal bipymid	ثنائي الهرم المثلثي
Unpaired electro	الكثرون منفرد

unsaturated	غير مشبع
valence	تكافؤ
valence electron	الالكترون تكافؤي
volatile	متطاير
X-Ray	الأشعة السينية

الملاحق

الملاحق

جدول رقم (1)

قيم f و g لبعض معقدات الفلزات الانتقالية

الليجاند	قيمة f	ايون الفلز	$G \times 10^{-3}$
Br^-	0.72	Mn^{2+}	8.00
Cl^-	0.78	Ni^{2+}	8.70
$POCl_3$	0.82	Co^{2+}	9.00
N_3^-	0.83	V^{2+}	12.00
F^-	0.90	Fe^{3+}	14.00
$(CH_3)_2SO$	0.91	Cu^{3+}	15.70
$(CH_3)_2CO$	0.92	Cr^{3+}	17.40
C_2H_5OH	0.97	Co^{3+}	18.20
$C_2O_4^{2-}$	0.99	Ru^{3+}	20.00
H_2O	1.00	Ag^{3+}	20.40
$-NCS^-$	1.02	Ni^{4+}	22.00
CH_3CN	1.22	Mn^{4+}	24.00
C_5H_5N	1.23	Mo^{3+}	24.60
NH_3	1.25	Rh^{3+}	27.00
SO_3^{2-}	1.30	Pd^{4+}	29.00
NO_2^-	1.40	Tc^{4+}	31.00
CN^-	1.70	Ir^{3+}	32.00

جدول رقم (2)

قيم Δ° لبعض المعقدات الثمانية السطوح

الالكترونات d	ايون الفلز	$6Br^-$	$6Cl^-$	$6H_2O$	$6NH_3$	3en	$6CN^-$
1	Ti(III)	—	—	20400	—	—	—
2	V(III)	—	—	17700	—	—	—
3	V(II)	—	—	12600	—	—	—
	Cr(III)	—	13600	17400	21600	21900	26300
3	Mo(III)	—	19200	—	—	—	—
4	Cr(II)	—	—	13900	—	—	—
	Mn(III)	—	—	21000	—	—	—
5	Mn(II)	—	—	7800	—	9100	—
	Fe(III)	—	—	13700	—	—	—
6	Fe(II)	—	—	10400	—	—	33000
	Co(III)	—	—	18600	23000	23300	34000
	Rh(III)	18900	18900	27000	33900	34400	—
	Ir(III)	24900	23100	—	41000	41200	41400
	Pt(IV)	29000	24000	—	—	—	—
7	Co(II)	—	—	9300	10100	11000	—
8	Ni(II)	7000	7300	8500	10800	11600	—
9	Cu(II)	—	—	12600	15100	16400	—

جدول رقم (3)

قيم B (Cm^{-1}) لبعض الأيونات في الحالة الغازية

النظام	الأيون	B
$3d^2$	Ti^{2+}	718
	V^{3+}	861
	Cr^{4+}	1039
	Sc^+	480
$3d^3$	V^{2+}	766
	Cr^{3+}	918
	Mn^{4+}	1064
$3d^4$	Cr^{2+}	830
	Mn^{3+}	1140
$3d^5$	Mn^{2+}	960
	Fe^{3+}	1090
$3d^6$	Fe^{2+}	1058
	Co^{3+}	1100
$3d^7$	Co^{2+}	971
$3d^8$	Ni^{2+}	1041

جدول رقم (4)

قيم وسيطي انتشار الشحنة

الليجاند	h_x	الفلز	K_M
F^-	0.8	Mn^{2+}	0.07
H_2O	1.0	V^{2+}	0.1
$CO(NH_2)_2$	1.2	Ni^{2+}	0.12
NH_3	1.4	Mo^{3+}	0.15
En	1.5	Cr^{3+}	0.20
$C_2O_4^{2-}$	1.5	Fe^{3+}	0.24
Cl^-	2.0	Rh^{3+}	0.28
CN^-	2.1	Ir^{3+}	0.28
Br^-	2.3	Co^{3+}	0.33
N_3^-	2.4	Mn^{4+}	0.50
I^-	2.7		

جدول رقم (5)

ملخص الخصائص الطيفية للسلسلة الأولى للفلزات الانتقالية

Ion	d configuration	Ground state term			No Of spin allowed – a bands expected
		Field free	Ovt. field	Tet. field	
Ti ³⁺ V ⁴⁺	d ¹	² D	² T _{2g}	² E	1
V ³⁺	d ²	³ F	³ T _{1g}	³ A ₂	3
Cr ³⁺ V ²⁺	d ³	⁴ F	⁴ A _{2g}	⁴ T ₁	3
Mn ³⁺	d ⁴	⁵ D	⁵ E _g	⁵ T ₂	1
Fe ³⁺ Mn ²⁺	d ⁵	⁶ S	⁶ A _{1g}	⁶ A ₁	-
Fe ²⁺	d ⁶	⁵ D	⁵ T _{2g}	⁵ E	1
Co ²⁺	d ⁷	⁴ F	⁴ T _{1g}	⁴ A ₂	3
Ni ²⁺	d ⁸	³ F	³ A _{2g}	³ T ₁	3
Cu ²⁺	d ⁹	² D	² E _g	² T ₂	1

المراجيع

المراجع

- 1- ((أساسيات كيمياء العناصر)) أ.د. محمد مجدي واصل - دار طبية للنشر والتوزيع - القاهرة 2006 .
- 2- ((كيمياء العناصر الانتقالية)) د. عائض بن سعد مرزن الشهدي ، د. محمد علي خليفة الصالح ، د. حسين محمد عبد الفتاح علي - العبيكان - الرياض - السعودية - 2005 .
- 3- ((مبادئ الكيمياء العامة)) أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة 2003 .
- 4- ((أسس الكيمياء غير العضوية)) أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة 2006 .
- 5- ((الكيمياء اللاعضوية (المقارنة التركيبية))) ترجمة د. مهدي ناجي الزكوم - جامعة البصرة - العراق - 1982 .
- 6- ((الكيمياء اللاعضوية (النظري))) ترجمة د. عصام جرجس سلوي - جامعة الموصل - العراق - 1983 .
- 7- ((الكيمياء غير العضوية)) ترجمة د. حمد الله الهودلي ، د. منار فياص - منشورات مجمع اللغة العربية الأردني - 1983 .
- 8- ((مبادئ الكيمياء اللاعضوية الحديثة)) د. عبد الرازق جعفر - الجامعة الليبية - بنغازي - 1983 .
- 9- ((المفردات وعناصر الدورة الانتقالية الأولى)) ترجمة د. وسام إبراهيم عزيز - جامعة الموصل - العراق - 1984 .
- 10- ((كيمياء العناصر)) د. مهدي ناجي الزكوم - جامعة البصرة - العراق - 1982 .

11- ((المختصر الجديد في الكيمياء غير العضوية)) ترجمة د. محمد الأمين صابر ، د. محمد بشير حسن ، أ.د. محسن محمود مصطفى - جامعة سبها - الجماهيرية الليبية - 1995 .

12- ((أسس الكيمياء الفيزيائية)) أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة 2004 م .

13- ((أسس الكيمياء التحليلية)) أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة 2005 .

14- Massey , A-G, " The Typical Element" Penguin 1992 .

15- Toth, L.E, " Transition on Metal Carbides and Nitrides " Academic Press . 2001 .

16- Collon, F-A and Wilkanson, G. " Advanced Inorganic Chemistry " Wiely 2002 .

17- Bartlett , N. " The Chemistry of the Nobel Gases " Elsevier , 1999 .

18- Nicholls, D. " complexes and First Row Transition Elements " Macmillan 1994 .

19- Schafer , H-L and Wilkenson , G " Basic Principle of Ligand Filed Theory " Wiley 1996 .

20- Drago, R-S " A modern Approach to Acid-Base Chemistry " J.Chem . Educ 1994 .

المحتويات

بسم الله الرحمن الرحيم

المحتويات

الصفحة

الإهداء

المقدمة

15	<u>الباب الأول : العناصر الانتقالية :</u>
21	- أولاً : التركيب الإلكتروني للذرات والأيونات
29	- ثانياً : مدى التشابه في الصفات الفيزيائية
29	1- الخاصية الفلزية
31	2- التركيب البلوري
31	3- نصف القطر الفلزي والكثافة والحجم الذري
33	4- نصف القطر الأيوني والتماثل في البنية
33	5- طاقة التأين
34	- حالات التأكسد المختلفة
39	- تكوين أيونات ومركبات ملونة
42	- الصفات المغناطيسية
43	- الخصائص الحفزية
45	- تكوين المركبات الخلالية
46	- رموز الحالة للذرات والأيونات
54	- الأسئلة

57	<u>الباب الثاني : العناصر الانتقالية الداخلية</u>
57	- أولاً : اللانثانات
57	- مقدمة
60	- الانكماش اللانثانيدي

62	- العناصر
63	- الخصائص المغناطيسية
66	- حالات الأكسدة
68	1- حالة الأكسدة +2
69	2- حالة الأكسدة +3
73	3- حالة الأكسدة +4
75	- ثانياً : الاكتانات :
75	- مقدمة
78	- مقارنة التركيب الإلكتروني لسلسلي اللانثانات والاكتانات
80	- العناصر
82	- الخصائص المغناطيسية
82	- حالات الأكسدة
86	- كيمياء حالات الأكسدة
89	- الأسئلة

93	<u>الباب الثالث : طرق عامة لتحضير مركبات العناصر الانتقالية البسيطة</u>
93	- مقدمة
93	- وجود واستخلاص العناصر الانتقالية
93	أ- وجود العناصر في القشرة الأرضية
96	ب- الاستخلاص من الأكاسيد بالطرق الحرارية
99	ج- الاستخلاص من الهاليدات
101	د- الطرق الكهربائية
101	- تحضير مركبات العنصر الانتقالي
102	أولاً : تحضير مركبات العنصر الانتقالي
102	أ- التفاعل المباشر مع الهالوجينات
103	ب- التفاعل المباشر مع هاليدات الهيدروجين

104	ج- من أكاسيد الفلز
105	- اختزال الهاليدات في حالة تأكسدها العالي
106	- تفاعلات الاستبدال
107	- من الهاليدات المشبعة
108	ثانياً : تحضير النترات
111	ثالثاً : تحضير أملاح الأوكسو الأخرى
112	رابعاً : تحضير الأميدات والأميدات والنتريدات
113	- الأسئلة

117	<u>الباب الرابع : كيمياء العناصر الانتقالية</u>
117	- مقدمة
119	- ثبات حالات التأكسد
124	- طائفة التيتانيوم
126	- العناصر
128	- مركبات حالات التأكسد +4
128	- الأوكسيدات
129	- الهيدروكسيدات
129	- الهاليدات
130	- المركبات المعقدة
131	- مركبات حالات التأكسد الضعيفة
132	- طائفة الفانديوم
135	- ألوان مركبات الفانديوم
135	- مخطط حالات التأكسد
136	- العناصر
138	- مركبات حالات التأكسد +5
138	- الأوكسيدات

139	- الهاليدات
142	- الأوكسي هاليدات
143	- مركبات حالات التأكسد +4
144	- مركبات حالات التأكسد +3
147	- مركبات حالات التأكسد +2
149	- طائفة الكروم
152	- مخطط حالات التأكسد
154	- العناصر
157	- مركبات حالات التأكسد +6
157	- الأوكسيدات
158	- الهيدرات
159	- الأوكسي هاليدات
161	- مركبات حالات التأكسد +5
163	- مركبات حالات التأكسد +4
164	- مركبات حالات التأكسد +3
166	- مركبات حالات التأكسد +2
167	- طائفة المنجنيز
169	- العناصر
171	- مركبات حالات التأكسد +7
173	- مركبات حالات التأكسد +6
174	- مركبات حالات التأكسد +5
175	- مركبات حالات التأكسد +4
176	- مركبات حالات التأكسد +3
177	- مركبات حالات التأكسد +2
178	- الطائفة الثامنة – ثلاثية 3d
179	- طائفة ثلاثية - 3d
181	- العناصر

183	- مركبات حالات التأكسد +6
184	- مركبات حالات التأكسد +5
184	- مركبات حالات التأكسد +4
186	- مركبات حالات التأكسد +3
190	- مركبات حالات التأكسد +2
194	- الطائفة الثامنة : فلزات البلاتين
196	- العناصر
197	- الروثونيوم والاسمونيوم
201	- الروديوم والاييريديوم
205	- البلاديوم والبلاتين
208	- طائفة النحاس
210	- العناصر
211	- مركبات حالات التأكسد +3
213	- مركبات حالات التأكسد +2
215	- مركبات حالات التأكسد +1
219	- الأسنلة

الباب الخامس : الانتقالات الالكترونية والخصائص المغناطيسية

223	<u>للعناصر الانتقالية :</u>
223	- مقدمة
224	- الأطياف الالكترونية
224	- انتقالات d-d
227	- المجالات البلورية الضعيفة والقوية
227	- طريقة المجال الضعيف
228	- طريقة المجال القوي
229	- مخططات العلاقة

229	- نظام d^1
231	- فاصل الطاقة بين رموز الأيون الحر وسلسلة إنتشار الشحنة .
235	- مخطط العلاقة للنظام d^2
237	- كيفية حساب طاقات الرموز
239	- مخطط العلاقة d^3
241	- نظام d^4
242	- نظام d^5
243	- نظام d^6
245	- نظام d^7
246	- نظام d^8
246	- نظام d^9
247	- المجال البلوري الرباعي السطوح ومخططات أوركل
251	- أطيف نقل الشحنة
253	- أطيف نقل الشحنة $L \rightarrow M$
255	- أطيف نقل الشحنة $M \rightarrow L$
256	- التمييز بين انتقالات نقل الشحنة
257	- الخصائص المغناطيسية
257	- العزم المغناطيسي
258	- البارامغناطيسية والدايامغناطيسية
261	- عزم البرم
264	- عزم المدار
266	- المعقدات الثمانية السطوح
267	- المعقدات الرباعية السطوح
272	- الأسئلة

277	<u>الباب السادس : ثبات حالات التأكسد للعناصر الانتقالية من خلال التناسق</u>
277	- جهود التأكسد ودرجة الثبات
278	1- مزدوج حديد (II) - حديد (III)
280	2- مزدوج كوبلت (II) - كوبلت (III)
280	3- مزدوج الخارصين (0) - كوبلت (II)
281	- البلاروجرافي - جهود أنصاف الموجة
281	1- معقدات النحاس
283	2- معقدات أوكزالات الحديد
283	3- معقدات الفانديوم
284	- ثبات حالات تأكسد غير معتادة من خلال التناسق
284	1- النحاس (I) والنحاس (III)
285	2- الفضة (II) والفضة (III)
286	3- النيكل (0) والنيكل (I) والنيكل (IV)
287	4- الكوبلت
	- بعض العوامل التي تسهم نحو ثبات حالات التأكسد من خلال
288	التناسق .
288	1- طبيعة الليجاند المتناسقة
288	أ- الميول الاختزالية
288	ب- العوامل الفراغية
289	ج- الكيليتية
290	2- طبيعة أيون الفلز المركزي
290	أ- الكهروسالبية
290	ب- عدد التناسق
291	ج- توفر المدارات لغرض تكوين الروابط
291	3- طبيعة الرابطة فلز - ليجاند
291	أ- العدد الزري الفعال

229	ب- تهجين المدارات
293	- الأسئلة

297	<u>الباب السابع : حركية وميكانيكية تفاعلات معقدات العناصر الانتقالية</u>
297	- تفاعلات التعويض للمعقدات الثمانية السطوح
297	- الفاعلية
304	- الميكانيكيات
307	- تفاعلات التعويض في المعقدات الرباعية المستوية
308	- تأثير ترانز - الحركي
312	- تأثير الليجاندات المهاجمة والمغادرة
313	- تفاعلات تأكسد - اختزال
313	- الانتقال الالكتروني خارج كرة التناسق
319	- تفاعلات تأكسد - اختزال داخل كرة التناسق
321	- الانتقال الالكتروني خلال جسور ممتدة
324	- حالات تأكسد وسيطة غير مستقرة
326	- الأسئلة

331	<u>الباب الثامن : ميكانيكية تفاعلات أيون - المعقد في العناصر الانتقالية</u>
331	- مقدمة
332	أولاً : المعقدات الخاملة والفعالة
334	ثانياً : تفاعلات الاستبدال لمعقدات الفلز
336	ثالثاً : تفاعلات استبدال المعقدات الثماني السطوح
337	رابعاً : التفاعلات المائية
239	خامساً : تفاعلات الاستبدال في المعقدات الرباعية
340	- تأثير ترانز

342	سادساً : تفاعلات التأكسد والاختزال
342	سابعاً : تفاعلات خارج الكرة
345	ثامناً : تفاعلات داخل الكرة
347	الأسئلة

351	المصطلحات العلمية
365	الملاحق
373	المراجع
377	المحتويات

تم بحمد الله وعونه

